

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02671

研究課題名（和文）骨由来ナノアパタイトの特異的吸着機構解明と放射性物質の選択的除去・処分技術開発

研究課題名（英文）Elucidation of specific adsorption mechanism of bone-derived nanoapatite and development of technology for selective removal and disposal of radioactive materials

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・研究副主幹

研究者番号：00636912

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：有害元素の回収及び拡散防止技術の開発は重要な研究の一つである。本研究では、骨由来アパタイト(Bio-HAP)が有する元素吸着性能や応用性を評価して材料実現に繋がる成果を得た。食品廃材として排出されている豚骨や鶏骨等をNaHCO₃水溶液に浸漬させて炭酸処理を施し、Sr等に対する吸着性能を評価したところ、炭酸Bio-HAPは既存の材料と比べて極めて高い吸着能を示すことを明らかにした。炭酸処理によりBio-HAP上にCa欠損サイトが高効率で形成したことで優れた吸着性能が発現したことを明らかにした。また、この炭酸Bio-HAPは高い元素選択性を持ち、優れた吸着剤として応用可能である結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

廃材である食品廃棄物を原料にして極めて高性能な吸着剤を開発した。本研究は、食品廃棄物処理及び有害元素回収、両方の社会課題の解決に繋がるものである。学術的には、固液界面における溶解析出反応の利用をして、浸漬法により水系溶液中で高効率にCa欠損アパタイト結晶を形成させ、吸着効率を飛躍的に向上させることに成功した。天然ゼオライトの吸着性能を上回る安価で簡易に出来る吸着剤は今まで存在せず、画期的な発見となった。本研究はプレス発表等を通じて社会に積極的に周知し、産官学連携の構築に基づき、科学を社会課題解決に活かす試みに取り組んでいる。

研究成果の概要（英文）：Recovery of toxic elements is one of the important researches. In this study, the element adsorption performance and applicability of bone-derived apatite (Bio-HAP) were evaluated, and results leading to material realization were obtained. Pig bones and chicken bones, which are discharged as food waste materials, were immersed in an aqueous NaHCO₃ solution for carbonation, and the adsorption performance for Sr, etc. was evaluated. It was clarified that the carbonated Bio-HAP exhibits extremely high adsorption performance compared to existing materials. It was clarified that the efficient formation of Ca-deficient sites on the carbonated Bio-HAP by carbonic acid treatment resulted in excellent adsorption performance. In addition, this Bio-HAP has high element selectivity and can be applied as an excellent adsorbent.

研究分野：原子力分野、環境分野、化学分野

キーワード：吸着剤 廃棄物利用 元素回収 表面科学

1. 研究開始当初の背景

原子力の安全な利用や発展のために、放射性物質の回収及び拡散防止技術の開発は重要な研究テーマの一つである。放射性物質や重金属など人体への影響が懸念される物質を回収する技術の一つとして、吸着剤の利用がある。今までにゼオライトなど、様々な吸着剤が開発されている。吸着剤の重要な性能として、選択性、最大吸着量、再利用性等が挙げられる。最大吸着量は、吸着剤がどれくらいの対象物を吸着できるかを示す指標である。最大吸着量が高くても選択性が低ければあらゆる物質を吸着してしまい、対象物を十分に吸着する前に使用出来なくなってしまう。有害物を吸着した使用済み吸着剤は二次廃棄物になり、特殊な処理を行う必要性が生じる。そのため、少量の吸着剤で可能な限り多くの対象物を吸着することが重要となる。このような背景から、選択性、最大吸着量、再利用性を兼ね備えた吸着剤の実現が求められている。

本研究では、主にストロンチウム-90 (Sr^{90}) や重金属を対象とした吸着剤の開発を実施した。 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、半減期は 28.8 年である。 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 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、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。このような背景からも、 Sr^{90} の徹底した除去、拡散防止が必須である。

研究代表者らは、以前よりヒドロキシアパタイト(HAP)を利用した吸着剤の開発を行ってきた。HAP は六方晶の結晶構造を持つリン酸カルシウムであり、化学式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ で表される。HAP は人工的にも合成することが出来、人工骨、人工歯根などに応用されている。HAP は Ca^{2+} や PO_4^{3-} が他のイオンと置き換わっても結晶構造を保持することが出来る。そのため、イオン交換や表面への吸着を介して、様々なイオンを吸着する性質がある。特に、 Ca^{2+} とほぼ同様のイオン半径を持つ Sr^{2+} は HAP に吸着し易い。以前の研究により、予め Ca^{2+} が欠損した HAP は通常の HAP に比べて Sr^{2+} に対する吸着量が高いことを見出していた。

2. 研究の目的

本研究では、安価かつ高性能な吸着剤の実現に向けて、食品廃棄骨を原料とした吸着剤の開発を実施した。哺乳類や魚類は大まかに自重の 10~30% が骨であり、食肉やスープなど生産に伴い多くの食品廃棄骨が発生している。飼料や肥料などへの利用が進められているが、付加価値の材料としての利用が求められている。骨の主成分は、図 1 に示すように無機物の HAP(以下、Bio-HAP と呼ぶ)と有機物のコラーゲンなどである。骨に含まれる Bio-HAP は人工合成 HAP と若干異なる性質を持つ。Bio-HAP は、構成成分として Ca^{2+} や PO_4^{3-} のほかに微量の炭酸、Mg、K、Al 等を含む。これらの微量成分は Bio-HAP の反応性や溶解性等の化学的性質に影響し、生体内における骨の代謝に重要な要素となっている。このような特徴を持つ生体骨由来の Bio-HAP は、人工合成 HAP と比べて高い金属吸着性能を示すことが知られている。そのため、米国では牛骨を地中に埋めて Sr^{90} やウランを吸着させ、それらの地下水への拡散を防ぐ技術が検討されてきた。しかし、Bio-HAP は人工合成 HAP と比べて高い金属吸着性能を示すものの、従来の吸着剤として用いられている天然ゼオライトと比べて吸着容量や分配係数(K_d)が低く、実用化には適していなかった。

骨の持つ高い有害金属取り込み性能の理由として、Bio-HAP の構成成分である炭酸の性質によるものと考えられてきたが、その詳しいメカニズムは不明であった。研究代表者らは以前より、人工合成 HAP 表面に形成された Ca 欠損サイトに Sr が高効率に吸着することを明らかにしていた。この経緯から、Bio-HAP が人工合成 HAP より吸着性能が高い原因も、陰イオンである炭酸が HAP 表面に導入され、陽イオンが欠損したサイトが生成している可能性があると考えた。研究代表者らは骨の主成分である Bio-HAP に含まれる炭酸の効果に着目して、含まれる炭酸量が異なる Bio-HAP の作製方法の検討を行なった。そして作製した高炭酸含有 Bio-HAP の Sr^{2+} 及び Cd^{2+} に対する吸着性能を調べ、食品廃棄物の処理問題や環境浄化に役立つ材料の実現を目指した。

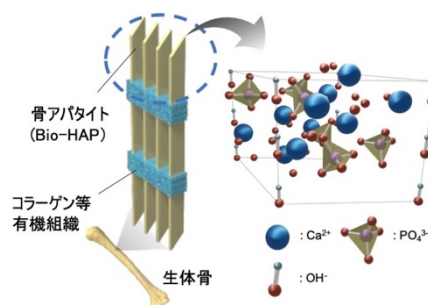


図 1 生体骨の特徴

3. 研究の方法

食品廃材の牛骨、豚骨、鳥骨、魚骨を高温高压下で加熱して可能な限り有機物を取り除いた。その後、異なる濃度の炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)水溶液に浸漬させ、 45°C で72時間以上静置した。試料を取り出して純水で洗浄し、乾燥させた(以下、炭酸 Bio-HAP と呼ぶ)。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^{2+} に対する吸着評価については、 SrCl_2 水溶液中に試料を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試料を分離した。溶液に含まれる Sr^{2+} イオン濃度を ICP 発光分光分析装置 (ICP-OES) により測定して試料の吸着性能の評価を行なった。イオン選択性を評価するため、一般的に環境中に存在する Ca , Mg , Na , K を含んだ混合溶液を調整して、それらを用いて吸着実験を行なった。また、脱着挙動を評価するため、脱離液に浸漬させてイオンの再回収率を評価した。試料に吸着したイオンの配位状態を調べるため、SPring-8 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。

粉末の吸着剤を実環境で利用するためには、粉末が飛散ないように造粒や担体への固定化が必要である。本研究では、環境にやさしいセルロース素材を使った吸着剤固定化材料の合成も実施した。

4. 研究成果

(1) 炭酸 Bio-HAP 材料の物性評価

NaHCO_3 水溶液に浸漬させて作製した炭酸 Bio-HAP を図2に示す。未処理の骨と比べて、有機物の被膜が除去され、約 50nm のナノサイズの HAP で構成されていることを確認した。また、XRD の結果から人工合成 HAP と同様の六方晶系の結晶構造を持つことが確認された(図2(b))。ブロードなピークは結晶子が小さいことに起因している。IR スペクトル解析よりリン酸と炭酸の比率を見積もることで、浸漬させる NaHCO_3 の濃度増加に伴い炭酸 Bio-HAP の炭酸含有量比が増加することを見出した(図2(c))。また、未処理骨と炭酸 Bio-HAP のゼータ電位を測定したところ、 -17mV から -42mV に変化することを確認した。さらに、構成元素の解析から Ca が欠損した HAP が表面に形成されていることを確認した。以上のことより、廃棄骨を NaHCO_3 水溶液への浸漬することにより、 Ca が欠損し、かつ炭酸成分を含む組成を持つナノサイズの HAP で構成される材料が生成することを見出した。

(2) 炭酸 Bio-HAP の吸着性能

炭酸 Bio-HAP の Sr^{2+} に対する吸着性能を調べた。まず 0.1mmol/L の Sr 水溶液に炭酸 Bio-HAP を添加して攪拌した後、溶液中に残存した Sr 濃度を測定することで吸着性能を評価した。結果、炭酸 Bio-HAP は3分以内に水溶液中の99%の Sr を吸着した。さらに、吸着剤の性能の指標となる K_d を調べたところ、炭酸 Bio-HAP の K_d 値は $274,780\text{mL/g}$ であり、未処理の骨に比べて約250倍高い値を示した。従来吸着剤として利用されている天然ゼオライトのクリノプチロライトと比べても約20倍高い値であった。異なる炭酸導入率の炭酸 Bio-HAP を作成して吸着性能を調べたところ、炭酸量の増加とともに吸着性能が飛躍的に増加する結果を得た。吸着剤 1g でどれくらいの対象イオンを吸着するかは指標である最大吸着量も炭酸 Bio-HAP は 125mg/g の値を示し、従来の吸着剤と比べて極めて高い吸着性能を持つことが分かった。 Sr と同様に2価イオンである Cd^{2+} , Pb^{2+} に対する吸着性能も評価したところ、 Cd^{2+} に対してはクリノプチロライトの K_d 値と比較して370倍も高い性能を示すことを確認した。 Pb^{2+} に対しては1.5倍であった。本研究では、豚骨以外の食品廃棄骨の有用性

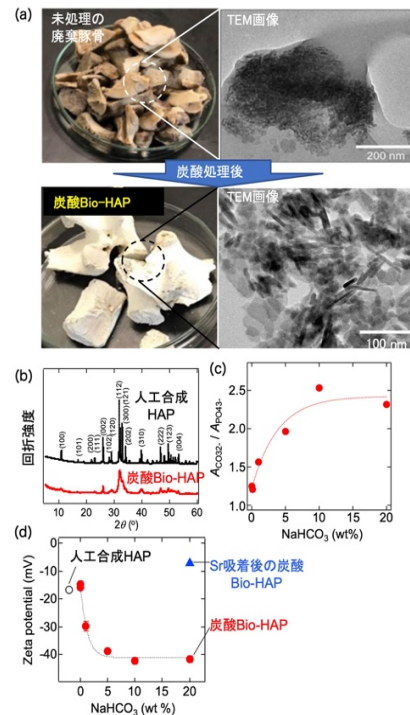


図2 炭酸 Bio-HAP の構造と性質 (a) 炭酸 Bio-HAP の写真と TEM 画像 (b) XRD パターン (c) IR スペクトルから解析した炭酸量の変化 (d) ゼータ電位の変化

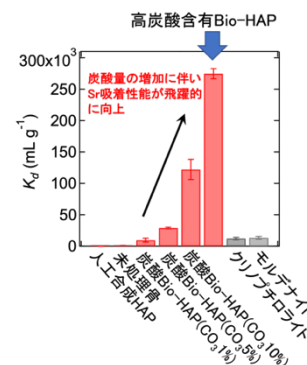


図3 炭酸 Bio-HAP の Sr に対する吸着性能

を調べるため、牛骨、鶏骨、魚骨を原料にして炭酸化して Cd に対する吸着容量を求めた。結果、豚骨、鶏骨、魚骨、牛骨について、各々 206, 223, 202, 120 mg/g の値が得られた。

(3) 吸着メカニズムの考察

一般的に、HAP への金属イオンの吸着は表面吸着または Ca とのイオン交換に因ることが知られている。炭酸 Bio-HAP の高い吸着性能の機構を調べるために、反応時間における吸着した Sr²⁺濃度と溶液中に放出された Ca²⁺濃度を測定した。結果を図 4 に示す。図 4 (a) に見られるように、炭酸 Bio-HAP では吸着反応初期において、放出された Ca²⁺よりも吸着された Sr²⁺の濃度が上回っていた。一方、未処理の Bio-HAP では放出された Ca²⁺と吸着された Sr²⁺の濃度変化が平行に変化していた。もしイオン交換が起こっている場合、このように放出された Ca²⁺と吸着された Sr²⁺の濃度変化は平行になるはずである。この結果より、炭酸 Bio-HAP では、イオン交換よりも表面吸着が優位であることが示された。

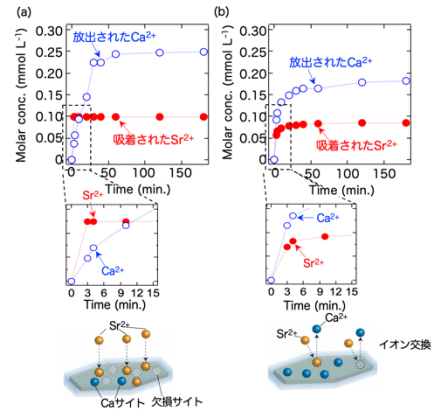


図 4 炭酸 Bio-HAP の吸着メカニズム (a) 炭酸 Bio-HAP の変化 (b) Bio-HAP の変化

含まれる炭酸量の増加に伴い Sr²⁺に対する吸着性能が向上したことから、炭酸 Bio-HAP 中の炭酸成分が吸着性能に寄与していることが考えられた。さらに XAFS による評価により、炭酸 Bio-HAP の炭酸含有量の増加に伴い新しい化学状態の吸着サイトが形成されていることが示された。図 2 のように炭酸 Bio-HAP の炭酸量の増加に伴いゼータ電位もマイナス側に移行した。以上の結果より、Bio-HAP を NaHCO₃ 水溶液に浸漬することで表面の溶解析出反応が進行し、多量の炭酸を含有する Ca が欠損した HAP が骨表面に形成し、静電的相互作用及び豊富なイオン吸着サイトの存在により高い Sr²⁺, Cd²⁺吸着性能を示したと考えられる。

(4) 炭酸 Bio-HAP のイオン選択性

炭酸 Bio-HAP のイオン選択性を調べるために、一般的に環境中に存在する Ca, Mg, Na, K を含んだ Cd 混合溶液を調整して、それらを用いて吸着実験を行なった。結果を図 5 に示す。混合溶液中において、炭酸 Bio-HAP は Cd に対して高い選択性を持つことが示された。今後、放射性イオンに対する選択性を評価する予定である。

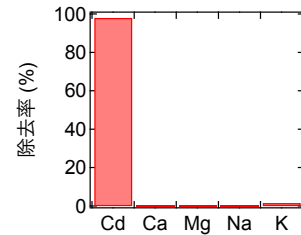


図 5 炭酸 Bio-HAP のイオン選択性

(5) 炭酸 Bio-HAP の再利用性

炭酸 Bio-HAP の再利用性を調べるために、Cd を吸着後の炭酸 Bio-HAP を塩酸溶液に浸漬させて脱着率を調べた。結果、吸着した Cd をほぼ 100%の効率で脱着する結果を得た。その後、脱着後の炭酸 Bio-HAP を再度 NaHCO₃ 水溶液に浸漬させ、炭酸化した後に吸着試験を行なった。結果、最初の吸着試験とほぼ同様の性能で Cd を吸着可能であることを確認した。このように、再利用可能である優れた吸着剤であることを明らかにした。

(6) 粉末吸着剤固定化材料

粉末の吸着剤を実環境で利用するためには、粉末が飛散ないように造粒や固定化する必要があるが、水への透過性や表面積を保持したまま吸着剤を固定化する技術は限られていた。本研究では、水溶液を凍結させた時に生じる氷晶と溶質の相分離現象を巧みに利用した多孔質材料を開発し、その多孔質材料に吸着剤の性能を保持したまま固定化できる技術を発明した。カルボキシメチルセルロースナノファイバー(CMCF)を凍結させ、凍結体の上から CMCF 同士の結合を促すことを目的としてクエン酸を添加した。すると CMCF から成る凍結凝集層(FCL)にクエン酸が浸透し、氷が融解後も維持されるゲル骨格が出来ることを見出した。溶液の凍結前に吸着剤を添加しておくことで、CMCF 内に炭酸 Bio-HAP が固定化された。この多孔質材料の吸着性能を測定したところ、吸着剤本来の性能が 100%維持されることを確認した。

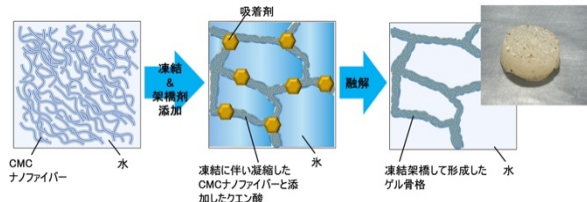


図 6 炭酸 Bio-HAP 固定化技術

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 4件）

1. 著者名 Sekine Yurina, Nankawa Takuya, Yamada Teppei, Matsumura Daiju, Nemoto Yoshihiro, Takeguchi Masaki, Sugita Tsuyoshi, Shimoyama Iwao, Kozai Naofumi, Morooka Satoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Carbonated nanohydroxyapatite from bone waste and its potential as a super adsorbent for removal of toxic ions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 105114 ~ 105114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jece.2021.105114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kozai Naofumi, Sato Junya, Osugi Takeshi, Shimoyama Iwao, Sekine Yurina, Sakamoto Fuminori, Ohnuki Toshihiko	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 125965 ~ 125965
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 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 Takuya Nankawa, Yurina Sekine, Teppei 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) 10.1246/bcsj.20220055	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 南川 卓也、関根 由莉奈	4. 巻 778
2. 論文標題 廃棄豚骨を活用した高性能吸着剤の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Isotope News	6. 最初と最後の頁 34 ~ 35
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 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sekine Yurina、Nankawa Takuya、Yunoki Shunji、Sugita Tsuyoshi、Nakagawa Hiroshi、Yamada Teppei	4. 巻 2
2. 論文標題 Eco-friendly Carboxymethyl Cellulose Nanofiber Hydrogels Prepared via Freeze Cross-Linking and Their Applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 5482 ~ 5491
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.0c00831	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Miura Daisuke、Yurina Sekine、Takuya Nankawa、Tsuyoshi Suigta、Yojiro Ohba、Kosuke Hiroi、Tatsuhiko Ohzawa	4. 巻 4
2. 論文標題 Microscopic structural changes during the freeze cross-linking reaction in carboxymethyl cellulose nanofiber hydrogels	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymer Technologies and Applications	6. 最初と最後の頁 100251
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carpta.2022.100251	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 関根由莉奈、南川卓也、三浦大輔、柚木俊二、杉田剛、中川洋、山田鉄兵
2. 発表標題 凍結架橋による高強度セルロースナノファイバーゲルの開発
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daisuke Miura、Takuya Nankawa、Teppei Yamada、Yurina Sekine
2. 発表標題 Gelation mechanism of freeze-crosslinked cellulose nanofiber gels with high compressive strength
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関根由莉奈
2. 発表標題 ミクロ固液界面を反応場にした階層構造制御が拓く環境材料の新領域
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 南川卓也, 関根由莉奈, 山田鉄兵
2. 発表標題 ランタノイド-シュウ酸フレームワークによる有害イオンの選択的除去
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 関根由莉奈, 南川卓也
2. 発表標題 食品廃棄物を原料にした吸着材料の開発研究
3. 学会等名 第33回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 南川卓也, 関根由莉奈, 山田鉄兵,
2. 発表標題 配位高分子を用いた金属イオン選択的分離回収技術の開発
3. 学会等名 第33回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

廃棄豚骨が有害金属吸着剤に 廃材を利用した安価で高性能な金属吸着技術を実現
<https://www.jaea.go.jp/02/press2020/p21020401/>
廃棄豚骨が有害金属吸着剤に 廃材を利用した安価で高性能な金属吸着技術を実現
<https://www.jaea.go.jp/02/press2020/p21020401/>
凍らせて、混ぜて、溶かすだけ 高い強度と成型性を持つ新しいゲル材料を開発
<https://www.jaea.go.jp/02/press2020/p20103003/>

(受賞) 関根由莉奈, 第11回女性化学者奨励賞, ミクロ固液界面を反応場にした階層構造制御による高機能環境材料の開発, 日本化学会, 2022.
(受賞) 関根由莉奈, 第101回春季年会優秀講演賞(産業), 凍結架橋による高強度セルロースナノファイバーゲルの開発, 日本化学会, 2021.
(受賞) 関根由莉奈, 研究開発功績賞 バイオマス素材を活用した高性能環境回復材料の開発研究, 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構, 2021.

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	山田 鉄兵 (Yamada Teppei) (10404071)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授 (12601)	
研究分担者	南川 卓也 (Nankawa Takuya) (30370448)	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・研究職 (82110)	
研究分担者	松村 大樹 (Matsumura Daiju) (30425566)	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・研究主幹 (82110)	
研究分担者	深澤 倫子 (Ikeda-Fukazawa Tomoko) (40409496)	明治大学・理工学部・専任教授 (32682)	

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