

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289349

研究課題名(和文) 高レベル放射性廃液からの発熱性核種の選択分離とその癌の放射線内部照射法への応用

研究課題名(英文) Selective separation of heat-generating nuclide from high-level liquid wastes and application of internal irradiation therapy of cancer

研究代表者

金 聖潤 (Kim, Seong-Yun)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50574357

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：使用済み燃料の再処理により発生する高レベル放射性廃液(HLLW)から発熱性核種であるCs(I)とSr(II)を選択的かつ効率的に分離するために新規含浸吸着材を用いた革新的分離プロセスを開発した。更に、分離・回収した発熱性核種を分離・精製し、癌の放射線内部照射治療に利用する新規プロセスの実証を検討した。また、癌放射線治療に実用的なY(III)の供給法を開発し、Y(III)ラクトソームを用いた腫瘍集積評価を行った。

研究成果の概要(英文)：To separate Cs(I) and Sr(II), which are heat-generating nuclides, from high-level liquid waste (HLLW) generated from spent nuclear fuel reprocessing selectively and efficiently, an innovative separation process of the nuclides have been developed by using novel macroporous silica-based adsorbents based on extraction chromatography method. Moreover, a new purification process of the recovered nuclides based on extraction chromatography method was investigated and the process was used for internal irradiation therapy of cancer is proved and radiotherapy technique using a novel Y-labeled radiopharmaceutical.

研究分野：放射性廃棄物処理

キーワード：保健物理 環境安全 放射性廃棄物 放射線医学

1. 研究開始当初の背景

原子力は今後も世界のエネルギー需要の拡大及び地球環境温暖化対策において重要な役割を果たしていくことが期待されているが、将来にわたって原子力が魅力のあるエネルギー源として受け入れられる為には、使用済み燃料の再処理により発生する高レベル放射性廃液(HLLW)発生量の大幅な低減を図ることが喫緊の課題となっている。HLLWの組成に基づくと、HLLWの処理処分に大きな負荷を与える ^{137}Cs と ^{90}Sr (放射平衡にある $^{137\text{m}}\text{Ba}$ と ^{90}Y)をHLLWから分離できれば、HLLWの放射能及び発熱量が約1/5に、更にガラス固化体の発生量が25~40%に低減できる。HLLW中のCs・Srの分離研究は早くから原子力先進諸国で行われているが、開発されたセオライトやフェロシアン化合物等の無機吸着剤を用いる方法では中和脱硝前処理による多量の2次廃棄物発生が問題となり、また大環状化合物を用いる溶媒抽出法では低溶解度の克服の為に特殊希釈剤や第三相形成抑制のために種々の有機調整剤を多量に添加しなければならず、後処理が困難な放射性有機廃液が多量に発生する。このような従来の溶媒抽出法や吸着剤の欠点をほぼ完全に克服できる十分な分離性・効率性を有する革新的な分離回収技術の構築が課題である。

2. 研究の目的

使用済み燃料の再処理により、ウラン及びプルトニウムを回収した後に残るHLLWの処理・処分のための技術的自由度を大幅に増大させるために、HLLW処理の初段において発熱性核種である ^{137}Cs と ^{90}Sr の革新的分離プロセスを開発する。更に、これらの発熱性核種を分離精製し、癌の放射線内部照射治療に利用する新規プロセスを実証する。これらによって、高レベル放射性廃棄物の環境負荷を大幅に低減し、更に21世紀の人類が直面している重篤疾患を克服する為の安定した

RI供給・利用システムを構築するために、「HLLW中の発熱性核種の分離技術」と「医療応用技術」の両面にわたる総合的な検討を行う。

3. 研究の方法

HLLW条件下での新規シリカ担持型吸着材を用いるCs・Srの抽出クロマトグラフ分離法Cs(I)及びSr(II)に高い選択性を有するカリックスクラウン誘導体やクラウンエーテル誘導体の大環状化合物を多孔性シリカ/ポリマー複合担体($\text{SiO}_2\text{-P}$)に含浸担持した含浸吸着材を合成し、物性評価、基礎的な分配特性、カラム分離特性をバッチ及び抽出クロマトグラフ法により評価する。

実用的なY(III)の供給法開発

線源供給システムからのSr(II)を用いたY(III)のミルクングプロセスを開発するために、吸着材を用いて分離クロマトグラム設計を行い、含浸抽出剤の耐放射線性の評価と合わせて、対象とする癌放射線治療に実用的なY(III)の供給法を評価する。

Y(III)ラクトソームを用いた腫瘍集積評価

上記で得られたY(III)を用い、Y(III)内包ラクトソームを作製し、Y(III)内包ラクトソームの分離、精製条件の検討を行う。得られたY(III)内包ラクトソームを用いて培養癌細胞を用いた*in vitro*における取り込み実験を行う。

4. 研究成果

HLLW条件下での新規シリカ担持型吸着材を用いるCs・Srの抽出クロマトグラフ分離法の開発では、HLLWの処理・処分のための技術的自由度を大幅に増大させるために、HLLW処理の初段においてCs(I)とSr(II)の発熱性核種の革新的分離プロセスを開発した。模擬高レベル廃液からのCs(I)及びSr(II)の分離には、Cs(I)についてはカリックスクラウン誘導体1,3-[(2,4-diethyl-heptylethoxy)oxy]-2,4-

crown-6-calix[4]arene (Calix[4]arene-R14) や Sr(II) についてはクラウンエーテル 4,4', (5')-di-(*tert*-butyl-cyclohexano)-18-crown-6 (DtBuCH18C6)抽出剤をスチレン・ジビニルベンゼンポリマーで被覆した多孔性シリカ担体粒子(SiO₂-P)に含浸担持して吸着材を創製した。吸着材の基本特性は、フーリエ変換赤外分光分析及び示差熱・熱重量分析により、その表面構造や重量組成・熱分解特性を測定評価した。この Calix[4]arene-R14/SiO₂-P、DtBuCH18C6/SiO₂-P 吸着材を用いて、硝酸溶液中における代表的な FP 元素の吸着試験を行うとともに、カラムに充填して抽出クロマトグラフ法による分離試験を検討した。

バッチ吸着試験ではそれぞれの吸着材に Cs(I)及び Sr(II)がそれぞれ選択的に吸着することを確認した。また、硝酸濃度 2~4 M (M = mol/L)で高い吸着性を示した。これらの吸着は、分配係数が温度の増加と共に低下したことから発熱反応であることが判明した。電子線マイクロアナライザにより、Calix[4]arene-R14/SiO₂-P に対する Cs(I)及び DtBuCH18C6/SiO₂-P に対する Sr(II)の吸着(図 1)は内部まで均一に行われていることをそれぞれ確認した。

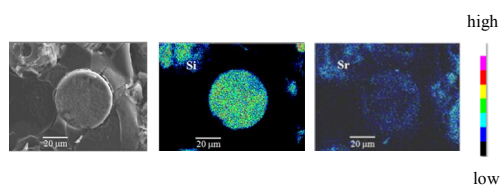


図 1. DtBuCH18C6/SiO₂-P 吸着材切断面と元素カラーマッピング分析

カラム分離試験ではそれぞれの吸着材充填カラムを用いて模擬 HLLW 中から Cs(I)及び Sr(II)の分離を確認した。DtBuCH18C6/SiO₂-P 吸着材による模擬 HLLW の分離試験の結果を図 2 に示す。Sr(II)、Cs(II)、Ba(II)、白金族 (Ru(III)、Rh(III)、Pd(II))、Zr(IV)、Mo(VI)の分離を示している。供給液、洗浄液を通液後、すぐに Sr(II)及び Ba(II)以外の元素

が溶出し、続いて溶離液である水を供給すると pH が上昇、即ち硝酸濃度が低下し、同時に Sr(II)及び Ba(II)が溶出していることがわかる。また、Sr(II)と Ba(II)は分離することができず、同時に吸着・溶離していることがわかる。HLLW 中の Ba の放射能はそのほとんどが ¹³⁷Cs 由来の ^{137m}Ba であり、その半減期は 2.55 分である。Sr 分離以前に Cs を分離することによって Ba 由来の発熱の大部分を取り除くことができると考えられるため、Sr の分離に熱的影響はないと考えられる。一方で Sr をカラム分離塔で分離する場合、HLLW 中の Ba の量を考慮する必要がある。

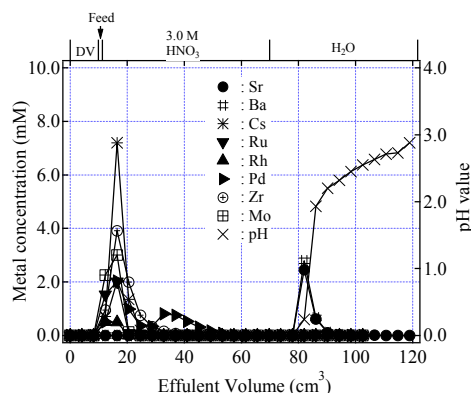


図 2. DtBuCH18C6/SiO₂-P 吸着材カラムによる代表的な FP 元素の分離

破過試験においては、線流速を小さくすると 5%破過が増加した。破過試験回数によって吸着材カラムの性能劣化が見られたものの、Cs(I)及び Sr(II)とその他 FP 元素を分離することは十分可能であった。

実用的な Y(III)の供給法開発では、HLLW から分離された Sr フラクシオン中から、⁹⁰Sr の娘核種である ⁹⁰Y を分離するために含浸吸着材をそれぞれ作製し、Sr(II)-Y(III)混合溶液を用いて Sr(II)と Y(III)の相互分離性を検討した。DtBuCH18C6/SiO₂-P、CMPO/SiO₂-P、TODGA/SiO₂-P (図 3) 及び HDEHP/SiO₂-P 吸着材を用いることにより、Sr(II)-Y(III)混合溶液からどちらか一方を選択的に吸着することで Sr(II)と Y(III)の相互分離性が確認できた。

この結果から、上述した吸着材により HLLW から Sr を除去でき、また、 ^{90}Sr の娘核種である ^{90}Y もミルキングを明瞭にとらえることができた。

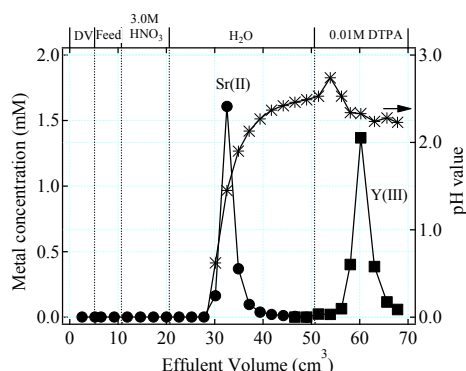


図 3. Sr(II)-Y(III)混合溶液からの単離試験

更に、後段の Y(III)のミセル中への展開に有利となる溶液系での Y(III)溶離条件の検討及び分離クロマトグラム設計を行うとともに、含浸吸着材の耐放射線性の評価も行った。これらの結果、非放射性 Sr(II)及び Y(III)の分離特性を明らかにし、相互のクロマト分離に成功した。

Y(III)ラクトソームを用いた腫瘍集積評価では、癌の放射線内部照射治療に利用する新規プロセスの実証するため、上記の方法で得られた Y(III)を用い、Y(III)内包ラクトソームを作製し、Y(III)内包ラクトソームの分離、精製条件の検討を行った。この結果、Y(III)内包ラクトソームを作製と Y(III)内包ラクトソームの分離、精製を明瞭にすることができた。

以上のことから、高レベル放射性廃棄物の環境負荷を大幅に低減し、更に 21 世紀の人類が直面している重篤疾患を克服する為の安定した RI 供給・利用システムを構築するために、HLLW 中の発熱性核種の分離技術と医療応用技術の両面にわたる総合的なシステムの構築が可能であることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

Tatsuya Ito, Yuanlai Xu, Seong-Yun Kim, Ryuji Nagaishi, Takaumi Kimura, Adsorption behavior and Radiation Effects of a Silica-based (Calix[4]+Dodecanol)/ SiO₂-P Adsorbent for Selective Separation of Cs(I) from High Level Liquid Waste, Separation Science and Technology, 51, 2016, 22-31. (査読有)

Seong-Yun Kim, Tatsuya Ito, Yuanlai Xu, Keitaro Hitomi, Keizo Ishii, Investigation on Selective Separation of Sr(II) from High Level Liquid Waste Using a Macroporous Silica-based Absorbent, GLOBAL2015, 5170, 2015, 1575-1581. (査読有)

Yuanlai Xu, Seong-Yun Kim, Tatsuya Ito, Haruki Tokuda, Keitaro Hitomi, Keizo Ishii, Adsorption Behavior of Platinum Group Metals onto a Silica-based (Crea+Dodec)/SiO₂-P Extraction Resin from Simulated High Level Liquid Waste, Separation Science and Technology, 50, 2015, 260-266. (査読有)

Yuanlai Xu, Seong-Yun Kim, Tatsuya Ito, Haruki Tokuda, Keitaro Hitomi, Keizo Ishii, Chromatographic separation of platinum group metals from simulated high level liquid waste using macroporous silica-based adsorbents, Journal of Chromatography A, 1312, 2013, 37-41. (査読有)

Yuanlai Xu, Seong-Yun Kim, Shigekazu Usuda, Yuezhou Wei, Keizo Ishii, Adsorption and desorption behavior of tetravalent zirconium onto a silica-based macroporous TODGA adsorbent in HNO₃ solution, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 297, 2013, 91-96. (査読有)

[学会発表](計 23 件)

Seong-Yun Kim, Tatsuya Ito, Yuanlai Xu, Keitaro Hitomi, Keizo Ishii, Investigation on Selective Separation of Sr(II) from High Level Liquid Waste Using a Macroporous Silica-based

Absorbent, GLOBAL2015, 2015年9月20-24日、Palais des Congres Paris, Paris, France.

含浸吸着材を用いた高レベル放射性廃液中からのSr(II)の選択的分離とその医療応用
金聖潤、伊藤辰也、長野宣道、人見啓太郎、石井慶造、2015年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会、2015年10月23-24日、金沢工業大学 扇が丘キャンパス、石川県野々市市扇が丘.

伊藤辰也、吉田篤、金聖潤、シリカ担持型吸着材を用いた高レベル放射性廃液の多段階核種分離プロセスの有用性検討 ; (2) シミュレーションによるプロセス評価、日本原子力学会「2015年春の年会」、2015年3月20-22日、茨城大学 日立キャンパス、茨城県日立市中成沢町.

船木善仁、菊池洋平、金聖潤、高レベル放射性廃液中(HLLW)からの発熱性核種の分離技術の開発、日本薬学会第134年会、2014年3月27-30日、熊本大学、熊本市中央区大江本町.

Yuanlai Xu, Seong-Yun Kim, Yoshihito Funaki, Keitaro Hitomi, Keizo Ishii, Study on Adsorption and Separation Behavior of Strontium and Yttrium with Macroporous Silica Based Adsorbents, 日本原子力学会「2013年秋の大会」、2013年9月3-5日、八戸工業大学、青森県八戸市妙字大開.

Yuanlai Xu, Seong-Yun Kim, Tatsuya Ito, Haruki Tokuda, Tsutomu Tada, Keitaro Hitomi, Keizo Ishii, Selective Separation of Cesium from Simulated High Level Liquid Waste using a Silica-based (Calix[4] + Dodecanol)/SiO₂-P, APSORC13, 2013, 2013年9月22-27日、Kanazawa Bunka Hall, Takaoka-machi, Kanazawa, Japan.

Yuanlai Xu, Seong-Yun Kim, Tatsuya Ito, Haruki Tokuda, Keitaro Hitomi, Keizo Ishii, Adsorption and Separation Behavior of Strontium from Simulated High Level Liquid

Waste using a Macroporous Silica-based DtBuCH18C6/SiO₂-P Absorbent, INES-4, 2013, 2013年11月6-8日、Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金 聖潤 (KIM, Seong-Yun)
東北大学・工学研究科・准教授
研究者番号：50574357

(2) 研究分担者

船木 善仁 (FUNAKI, Yoshihito)
東北大学・サイエンス・ライティングセンター・講師
研究者番号：50261491

徐 源来 (Xu, Yuanlai)
東北大学・サイエンス・ライティングセンター・助教
研究者番号：10643992

石井 慶造 (ISHII, Keizo)
東北大学・工学研究科・教授
研究者番号：00134065

松山 成男 (MATSUYAMA, Shigeo)
東北大学・工学研究科・准教授
研究者番号：70219525

菊池 洋平 (KIKUCHI, Yohei)
東北大学・工学研究科・准教授
研究者番号：50359535

伊藤 辰也 (ITO, Tatsuya)
東北大学・工学研究科・助教
研究者番号：20757653