

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H06232

研究課題名（和文）高レベル放射性廃液からの白金族元素・モリブデンのバイオ分離・資源化技術の創出

研究課題名（英文）Biotechnological separation of platinum group elements and molybdenum from simulated high-level radioactive liquid waste

研究代表者

小西 康裕（Konishi, Yasuhiro）

大阪府立大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：90167403

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,800,000 円

研究成果の概要（和文）：高レベル放射性廃液（HLLW）中のガラス固化妨害成分（白金族金属、モリブデン）に対する低コスト・高効率な分離技術の創出をめざして、新規な分離剤として食品分野の普及品であるパン酵母に着目し、そのバイオ分離能力の評価実験を模擬HLLW硝酸溶液を対象に行った。パン酵母は、放射線（線量 3000 Gy以下のガンマ線）の影響を受けずに放射線抵抗性を示し、模擬HLLW硝酸溶液からパラジウム、モリブデン、ルテニウムの順番に選択的に、各種の妨害成分を高効率に酵母細胞に吸着分離できることを見出した。この研究成果は、市販のパン酵母がガラス固化妨害成分の分離剤として応用できる可能性を示唆するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高レベル放射性廃液に含まれるガラス固化妨害金属（パラジウム、モリブデン、ルテニウム）の分離・除去に対して、放射性環境下であるのも拘わらず、微生物を活用しようとする発想自体が挑戦的・独創的で、国内外の従来研究には皆無の発想である。学術的な観点からは、「放射性廃棄物の減容化・有害度低減」と「微生物機能の応用」を融合した学際的研究の先駆けとなるものであり、バイオ分離をベースにした革新的な放射性廃棄物処理技術の創出に繋がる。社会的意義としては、妨害金属に対する低コスト・小効率な分離技術の開発は、ガラス固化体の発生量削減・高品質化を図るうえで重要な知見であり、放射性廃棄物の減容・有害度低減に繋がる。

研究成果の概要（英文）：We focused on using baker's yeast as an inexpensive biomaterial to collect and remove soluble platinum group metals and molybdenum in nitric acid solutions, which considerably impair the vitrification process of high-level radioactive liquid wastes (HLLW). Baker's yeast exhibited radioresistance to gamma-ray irradiation at a high dose of 3000 Gy, and the yeast cells were able to rapidly and selectively collect soluble palladium, molybdenum and ruthenium from simulated HLLW solutions. Our proposal of using commercially available baker's yeast as a biosorbent enables mutual separation of palladium, molybdenum and ruthenium in nitric acid solutions.

研究分野：化学工学

キーワード：高レベル放射性廃液 ガラス固化妨害金属イオン 分離技術 白金族元素 モリブデン バイオ分離

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 原子力発電における使用済み核燃料を再処理してウラン・プルトニウムを回収した後は、核分裂生成物の大半が溶出した高レベル放射性廃液(以下では HLLW)が大量発生する。この HLLW は、ガラス溶融炉内においてホウ珪酸ガラスとともに処理された後、ガラス固化体として深地層処分されることになっている。しかしながら、HLLW ガラス固化工程における深刻な問題として、HLLW 中に存在する白金族金属(パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru))の溶融炉への沈積とともに、HLLW 中のモリブデン(Mo)による不溶解性塩(イエローフェーズ)の形成によって、ガラス溶融時の操作安定性ならびにガラス固化体の化学的性質に悪影響を与えることが知られている。

(2) ガラス固化プロセスを妨害する白金族金属(以下では PGM)を HLLW から分離・除去するために従来技術として PGM イオン沈殿法(海外の技術)が使われているが、HLLW の濃度調整や溶融炉の洗浄運転が不可欠となることから、ガラス固化体の発生本数を大幅に増加させる要因になっている。この技術的課題を解決するため、既往の研究では溶媒抽出法や吸着法による PGM イオン(Pd(II), Rh(III), Ru(III))や Mo(VI)イオンの分離・除去¹⁾について数多くの研究が行われているが、その実用化技術を開発するまでには至っていないのが現状である。

(3) これまでに研究代表者は、液相における PGM イオンの分離・回収に関する技術シーズ²⁻⁶⁾『特定の微生物(通性嫌気性細菌 *Shewanella algae*、パン酵母 *Saccharomyces cerevisiae*)を分離剤として用いて、中性溶液中の PGM イオン(Pd(II), Rh(III), Pt(IV))を細胞表層に還元・ナノ粒子化(バイオミネラルゼーション)、また酸性溶液中の PGM イオン(Pd(II), Pt(IV))を微生物細胞に吸着分離(バイオソープション)』を獲得している。このバイオ分離剤の新しい応用分野として、HLLW 中のガラス固化妨害金属イオン(Pd(II), Rh(III), Ru(III), Mo(VI))の分離・除去操作に着目した。HLLW は放射線環境と高濃度 HNO₃ 溶液であることが相まって、既往の研究が取り扱う分離方式(溶媒抽出法、吸着法)ではガラス固化妨害金属イオンの実用化分離技術を開発する段階には至っていないことから、上記のバイオ分離剤を活用する斬新な妨害金属イオン(Pd(II), Rh(III), Ru(III), Mo(VI))分離技術の創出に挑戦することにした。

2. 研究の目的

(1) 高レベル放射性廃液(以下 HLLW)と同レベルの放射線環境下において、放射線抵抗性を示し、模擬 HLLW 液(4種類のガラス固化妨害金属イオンを含む HNO₃ 溶液)から各種金属イオン(Pd(II), Ru(III), Rh(III), Mo(VI))を高効率に分離・除去できるバイオ分離剤(上記の *Shewanella* 属細菌およびパン酵母等の微生物)を選抜する。また、模擬 HLLW 溶液中に共存する4種類の金属イオンのうちで、長寿命核分裂生成物である Pd(II)イオンを選択的に分離・除去できるバイオ分離剤とその操作条件を明らかにする。さらに、イエローフェーズ原因物質である Mo(VI)イオンを選択的に分離・除去できるバイオ分離剤とその操作条件を探索する。

(2) HLLW 酸性度と同レベルの模擬 HLLW 硝酸溶液を対象に、選抜したバイオ分離剤を用いて Pd(II)イオン(長寿命核分裂生成物)、Mo(VI)イオン(イエローフェーズ原因物質)の分離・除去実験を広範な操作条件下において行い、収集した分離平衡データを分配平衡理論に基づいて解析することにより、バイオ分離・除去メカニズムを解明するとともに、各種金属イオンの分配平衡関係を定量的に把握する。

(3) HLLW からのガラス固化妨害金属イオンのバイオ分離・除去プロセスを開発するための技術的基盤を構築する。具体的には、各種の操作方式(回分操作、反復回分操作、連続操作)のバイオ分離装置を用いて妨害金属イオン分離・除去実験を行い、妨害金属イオン除去効率を向上させるための方策を明らかにする。特に、実用化操業における HLLW 大量処理を想定し、連続操作(模擬 HLLW 液およびバイオ分離剤を連続的に供給・排出)による妨害金属イオン分離・除去に相応しい装置形式を選定するとともに、連続操作によるバイオ分離・除去速度を定量的に把握する。また、バイオ分離装置内での微生物固定化法(不織布バッグへの封入、担体への付着など)を確立する。

3. 研究の方法

(1) **実験試料** ガラス固化妨害金属イオン(Pd(II), Rh(III), Ru(III), Mo(VI))のバイオ分離剤としては、パン酵母 *Saccharomyces cerevisiae* (NBRC 2044)および通性嫌気性細菌 *Shewanella algae* (ATCC 51181)を用いた。パン酵母 *S. cerevisiae* の培養は、GYP 液体培地を用いて温度 34℃で行った。また、食品分野の普及品であり入手容易かつ安価なパン酵母として、市販の乾燥酵母(オリエンタル酵母工業(株))を用いた。また、通性嫌気性細菌 *S. algae* については TSB 液体培地を用いて好気培養した後、*S. algae* 細胞を緩衝液で洗浄し、細菌懸濁液を調製した。

試験溶液として用いた模擬 HLLW 液の初期組成は、妨害金属イオン(Pd(II), Rh(III), Ru(III), Mo(VI))の各種濃度が 5.0 mol/m³、HNO₃ 濃度が 2000 mol/m³ である。また、一部のバイオ分離・除去実験では、試験溶液として 1.0 mol/m³ Pd(NO₃)₂ 溶液を使用した。

(2) **放射線抵抗性微生物の選抜** 各種の微生物試料（パン酵母 *S. cerevisiae*、通性嫌気性細菌 *S. algae* 等）の細胞懸濁液に対して、 ^{60}Co ガンマ線を線量 20 ~ 3000 Gy の範囲内で照射した。なお、 ^{60}Co ガンマ線の照射実験は、大阪府立大学放射線研究センターにおいて実施した。このガンマ線を照射した微生物試料を所定量の試験溶液に接種し、室温の大気開放下において、ガラス固化妨害金属イオン（Pd(II), Rh(III), Ru(III), Mo(VI)）の分離・除去実験を回分操作で行った。微生物試料の接種から所定時間ごとに液試料を採取し、その液相金属濃度を ICP 発光分光分析法で測定した。なお、液相細胞濃度はヘマトメーター法で測定した。また、バイオ分離剤による試験溶液からのガラス固化妨害金属イオン分離・除去率（以下では妨害金属イオン除去率）は、バイオ分離前後における液相金属濃度の減少量に基づいて物質収支から算出した。妨害金属イオン除去率に及ぼす ^{60}Co ガンマ線照射の影響を実験的に検討することによって、バイオ分離剤である微生物試料の放射線抵抗性を判定した。

(3) **バイオ分離・除去の選択性ならびにメカニズム解明** 選抜したバイオ分離剤を用いて、模擬 HLLW 硝酸溶液からの妨害金属イオン（Pd(II), Rh(III), Ru(III), Mo(VI)）分離・除去実験を回分操作で行い、各種金属イオン除去率に及ぼす各種操作条件の影響を広範な操作条件下において検討した。また、Pd(II)イオン（長寿命核分裂生成物）および Mo(VI)イオン（イエローフェーズ原因物質）の分離・除去に関する平衡データを分配平衡理論に基づいて解析することにより、バイオ分離・除去メカニズムを解明するとともに、各種金属イオンの分配平衡関係を定量的に把握した。さらに、バイオ分離剤による妨害金属イオン（Pd(II), Mo(VI)）吸着に關与する細胞表層官能基を同定するため、妨害金属イオン（Pd(II), Mo(VI)）分離・除去実験の前後におけるパン酵母（乾燥細胞）に対して FT-IR-ATR（フーリエ変換 - 赤外 - 減衰全反射）測定を行った。

(4) **各種操作方式によるバイオ分離・除去** バイオ分離剤（乾燥細胞）を分割して添加する回分操作を繰り返す反復回分操作によって、妨害金属イオン分離・除去実験を室温の大気開放下において行った。具体的には、所定量の模擬 HLLW とパン酵母を混合して 10 min 間の分離・除去実験を行った後、試験溶液中のパン酵母を固液分離し、残液に対して新たな乾燥酵母を接種して分離実験を回分操作で繰り返し行った。この反復回分操作における妨害金属イオン総括除去率は、模擬 HLLW 液の初期金属濃度に基づいて算出した。さらに、HLLW の大量処理を図るために、模擬 HLLW 液を対象に、連続式攪拌槽を用いて妨害金属バイオ分離・除去実験を行った。この連続操作では、室温の大気開放下において、攪拌槽に模擬廃液および乾燥酵母（バイオ分離剤）を連続的に供給した。これと同時に、槽内の溶液および妨害金属イオンを吸着分離した酵母細胞を系外に連続的に排出した。攪拌槽への模擬廃液および乾燥酵母の供給開始から、所定時間ごとに排出液の妨害金属イオン濃度を測定し、連続操作における定常状態を確認した。主な操作条件は、供給・排出液の平均滞留時間が 30 min または 120 min、槽内の細胞濃度が 1.0×10^{15} cells/m³（32 kg-乾燥細胞/m³）である。妨害金属イオン除去率は、供給液と排出液の液相金属濃度の差から算出した。

4. 研究成果

(1) HLLW の放射線環境 ガラス固化体の製造時線量率 1500 Sv/h を想定し、線量 1000 および 3000 Gy の ^{60}Co ガンマ線を照射したバイオ分離剤（通性嫌気性細菌 *S. algae* およびパン酵母 *S. cerevisiae*）を用いて、妨害金属イオン（Pd(II), Mo(VI)）のバイオ分離・除去機能を評価した。その結果、上記のバイオ分離剤は放射線抵抗性（線量 3000 Gy 以下）を有するとともに、Pd(II)イオンおよび Mo(VI)イオンに対する分離・除去能が優れていることを見出した。一例として、*S. algae*（休止細胞）の Pd(II)イオン分離・除去能力に及ぼす ^{60}Co ガンマ線照射の影響を図 1 に示す。*S. algae* 細胞には、最大線量 3000 Gy の被曝の影響を受けずに、酸性条件（pH 2.0 では Pd(II)イオンを吸着分離する機能（Pd 除去率 79%）と、中性条件（pH 7.0）では Pd(II)イオンを金属ナ

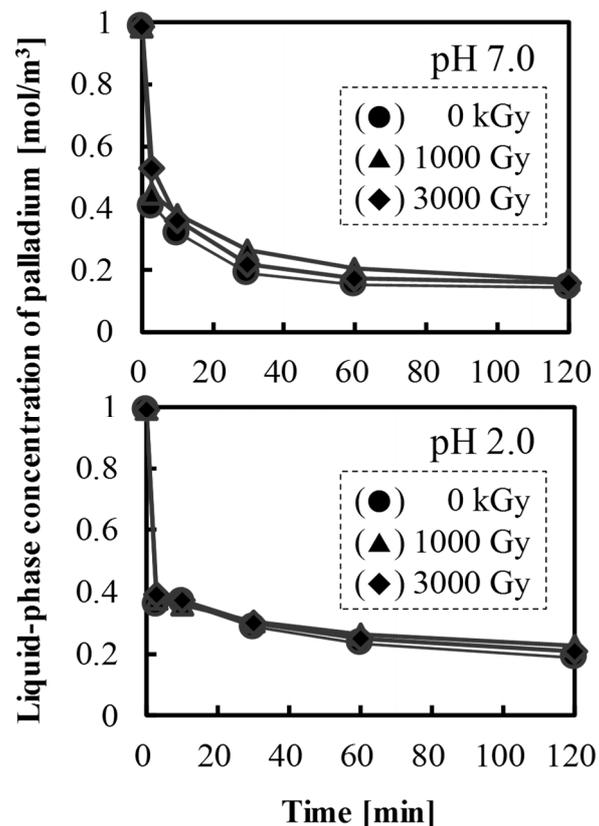


図 1 通性嫌気性細菌 *S. algae* 細胞の Pd(II)イオン分離・回収能力に及ぼすガンマ線照射の影響（細胞濃度 5.0×10^{15} cells/m³, 室温）

ノ粒子に還元する機能 (Pd 除去率 81 %) が維持されることがわかった。特に、中性溶液の Pd(II)イオンが電子供与体(ギ酸塩)と共存する場合には、*S. algae* 懸濁液が黄色から黒褐色に変わることが肉眼で観察でき、Pd(II)イオンが金属 Pd ナノ粒子にバイオ還元されたことが確認できた。

(2) 4 成分系模擬 HLLW 液 (5.0 mol/m³ Pd/Ru/Rh/Mo を含む 2000 mol/m³ HNO₃ 溶液)を対象に、線量範囲 0 ~ 3000 Gy の ⁶⁰Co ガンマ線を照射したパン酵母(市販の乾燥細胞)を用いて、4 種金属イオンのバイオ吸着分離・除去実験を回分操作によって行った(図 2、図 3)。模擬 HLLW 液中の Pd(II)イオンが優先的に液相から酵母細胞によって急速に吸着分離され、Pd(II)イオン除去率は 70%程度に達した。⁶⁰Co ガンマ線(1000 Gy, 3000 Gy)を照射した酵母細胞による Pd(II)イオン除去率は非放射線環境下の酵母細胞と同程度になり、パン酵母 *S. cerevisiae* は放射線抵抗性微生物と見なせることが明らかになった。また、パン酵母による Pd(II)イオン除去率が放射線量(0 ~ 3000 Gy)に関係なく 70%程度と高レベルであるのに対し、Mo(VI)イオン除去率は 22%、Ru(III)イオン除去率は 3%、Rh(III)イオン除去率は 0%と低レベルに抑えられることもわかった。

次に、Pd(II)イオン選択的分離・除去を想定した 3 成分系模擬 HLLW 液 (5.0 mol/m³ Ru/Rh/Mo を含む 2000 mol/m³ HNO₃ 溶液)を対象に、1000 ~ 3000 Gy の ⁶⁰Co ガンマ線を照射したパン酵母(市販の乾燥細胞)を用いて吸着分離・除去実験を行い、細胞接種から 10 min 後に測定した各金属イオン除去率を図 4 に示す。パン酵母による Mo(VI)イオンの吸着分離によって液相 Mo(VI)濃度が急速に減少し、Mo(VI)イオン除去率は放射線量に関係なく 67%程度に達するのに対して、Ru(III)イオン除去率は 10%、Rh(III)イオン除去率は 0%と低レベルに抑えることができた。

さらに、Pd(II)・Mo(VI)イオン除去後を想定した模擬 HLLW (5.0 mol/m³ Ru/Rh(III)を含む HNO₃ 溶液)を対象に、Ru(III)イオンの分離剤として優れた放射線耐性微生物を探索した。その結果、パン酵母を化学処理して細胞表層にリン酸基を導入した化学修飾パン酵母が、Ru(III)/Rh(III)系模擬廃液から Ru(III)イオンを選択的に効率よく吸着分離できるバイオ分離剤となることを見出した。

(3) パン酵母による HNO₃ 溶液中の Pd(II)イオン吸着平衡実験を各種操作条件(溶液 pH、初期液相 Pd(II)濃度、パン酵母接種量)を変化させて行って固液間分配比を測定し、吸着平衡データを固液間分配平衡理論に基づいて解析することにより、HNO₃ 溶液中の Pd(II)イオンのバイオ吸

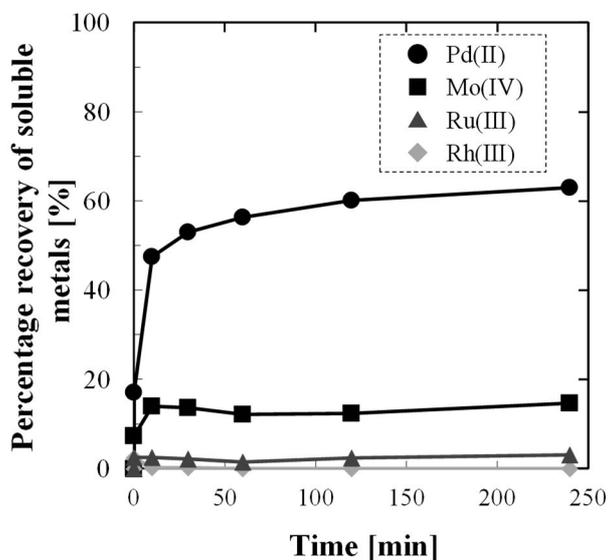


図 2 パン酵母 *S. cerevisiae* 細胞による 4 成分系模擬 HLLW 液からの Pd(II)イオンの選択的分離・除去 (細胞濃度 5.0 × 10¹⁴ cells/m³, 室温)

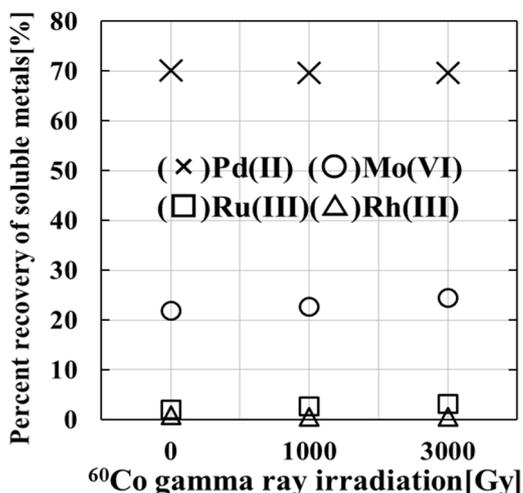


図 3 パン酵母 *S. cerevisiae* 細胞による 4 成分系模擬 HLLW 液からの Pd(II)イオン選択的除去率に及ぼすガンマ線照射の影響 (細胞濃度 5.0 × 10¹⁴ cells/m³, 回分操作時間 60 min, 室温)

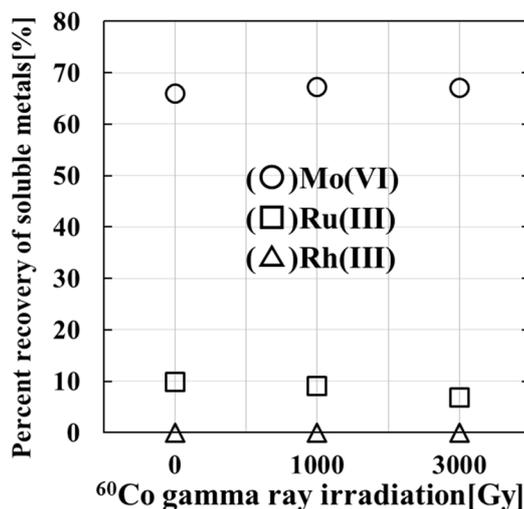


図 4 パン酵母 *S. cerevisiae* 細胞による 3 成分系模擬 HLLW 液からの Mo(VI)イオン選択的除去率に及ぼすガンマ線照射の影響 (細胞濃度 20 × 10¹⁴ cells/m³, 回分操作時間 10 min, 室温)

着機構 ($\text{Pd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HR}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{PdR}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$; HR: 酵母表層に存在する官能基) を解明するとともに、Pd(II)イオンの分配平衡定数および飽和吸着量を定量的に把握した。同様に、 HNO_3 溶液中の Mo(VI)イオンのバイオ吸着平衡 ($\text{MoO}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HR}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MoO}_2\text{R}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$) を解明し、その分配平衡定数と飽和吸着量を求めた。

また、Pd(II)・Mo(VI)イオン吸着前後のパン酵母細胞に対して FT-IR-ATR 分析を行い、これら金属イオンの吸着に關与する官能基を同定した。その結果、Pd(II)イオン吸着には酵母表層のアミノ基およびカルボキシル基が寄与していること、また Pd(II)イオン吸着とは異なる官能基が Mo(VI)イオン吸着には關与していることがわかった。

(4) 反復回分操作による Pd(II)イオンのバイオ分離・除去実験を 4 成分系模擬 HLLW 液 (5.0 mol/m^3 Pd/Ru/Rh/Mo を含む 2000 mol/m^3 HNO_3 溶液) を対象に行った。主な操作条件は、室温、乾燥酵母の添加量は 16 g/L である。1 回目の回分操作における Pd(II)イオン除去率は 72% であり、2 回の反復回分操作による総括除去率は 92% に達した。また 3 成分系模擬 HLLW 液 (5.0 mol/m^3 Ru/Rh/Mo を含む 2000 mol/m^3 HNO_3 溶液) に対しては、2 回の反復回分操作によって、Mo(VI)イオン総括除去率は 90% にまで増加した。この反復回分操作における実験結果は、吸着平衡関係と操作線(吸着成分の物質収支)に基づく図式解析によって定量的に説明することができた。

(5) 実用化操業における HLLW の大量処理を想定し、2 成分系模擬 HLLW 液 (5.0 mol/m^3 Pd/Mo を含む 2000 mol/m^3 HNO_3 溶液) を対象に、連続式攪拌槽を用いてパン酵母による妨害金属(Pd(II), Mo(VI)) バイオ分離・除去機能を評価した。連続式攪拌槽の操作条件として第 1 槽、第 2 槽における模擬廃液の平均滞留時間をそれぞれ 120 min, 30 min と設定した場合には、妨害金属イオン総括除去率は Pd が 90%、Mo が 42% となることを明らかにした。この場合、体積が 1.0 m^3 のバイオ分離装置を使用すれば、ガラス固化妨害金属イオン総括除去速度は Pd が 124 g/h 、Mo が 52 g/h であった。

また、パン酵母による Pd(II)・Mo(VI)イオン分離の下流工程として、微小なパン酵母(細胞径 $5 \mu\text{m}$ 程度)の固液分離操作が必要になる。このパン酵母の固液分離を簡便にするツールとして、放射線抵抗性(<線量 3000 Gy)を有する不織布を用いて、新鮮な乾燥酵母を予め封入した不織布バッグをバイオ分離剤として開発した。

<引用文献>

- (1) 日本原子力学会編、分離変換技術総論、2-2~2-3、2016
- (2) 小西 康裕、金属イオン還元細菌による貴金属・レアメタルの分離と回収、環境資源工学、60 巻、2013、90 - 95
- (3) 小西 康裕、*Shewanella* 属細菌を利用する都市鉱山(溶解液)からのレアメタル・貴金属の回収、水環境学会誌、37 巻、2014、61 - 65
- (4) 小西 康裕(監修):バイオベース資源確保戦略 - 都市鉱山・海底鉱山に眠る貴金属・レアメタル等の分離・回収技術、シーエムシー出版、2015
- (5) 小西 康裕、微生物を利用する貴金属・レアメタルの分離・回収システム、金属、87 巻、2017、689 - 69
- (6) 小西 康裕、斎藤 範三、岸田 正夫、貴金属の回収、特許第 6230033 号 (2017.10.27 登録)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 近藤亜咲、齋藤範三、野村俊之、小西康裕
2. 発表標題 パン酵母を用いる硝酸溶液からのパラジウム吸着分離と模擬放射性廃液への応用
3. 学会等名 資源・素材2019（京都） - 2019年度資源・素材関係学協会合同秋季大会 -
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 深見竜樹、齋藤範三、野村俊之、小西康裕
2. 発表標題 パン酵母を用いる硝酸溶液からのモリブデン吸着分離と模擬放射性廃液への応用
3. 学会等名 資源・素材2019（京都） - 2019年度資源・素材関係学協会合同秋季大会 -
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤範三、藤森龍太郎、古田雅一、野村俊之、小西康裕
2. 発表標題 パン酵母を用いる模擬放射性廃液からのパラジウムの分離
3. 学会等名 資源・素材2018 - 平成30年度資源・素材関係学協会合同秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中裕志、藤森龍太郎、齋藤範三、野村俊之、古田雅一、小西康裕
2. 発表標題 パン酵母を用いる模擬放射性廃液からのパラジウムおよびモリブデンのバイオ分離
3. 学会等名 化学工学会 第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小西 康裕
2. 発表標題 放射線抵抗性微生物による白金族元素・モリブデンの分離・回収
3. 学会等名 環境資源工学会シンポジウム「放射性物質の分離技術に関する研究・開発における新展開」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤範三、田中裕志、野村俊之、古田雅一、小西康裕
2. 発表標題 放射線抵抗性微生物によるパラジウムおよびモリブデンの相互分離
3. 学会等名 日本原子力学会「2018年春の年会」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小西康裕
2. 発表標題 核廃棄物とバイオ分離
3. 学会等名 第77回マテリアルズ・テラリング研究会(招待講演)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 放射線の白金族金属の回収方法	発明者 小西康裕、齋藤範三、古田雅一	権利者 公立大学法人大阪
産業財産権の種類、番号 特許、2020-078453	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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 協力 者	斎藤 範三 (Saitoh Norizoh)		