

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K00540

研究課題名(和文) 福島原発由来放射性Csの物理的/化学的形態と植物移行モデル構築

研究課題名(英文) Physical and chemical properties of radioactive Cs from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident and its transfer model into plants.

研究代表者

新村 信雄 (NIIMURA, Nobuo)

茨城大学・フロンティア応用原子科学研究センター・特命研究員

研究者番号：50004453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原子力発電所(FDNPP)の事故による放射性セシウム(^{134}Cs と ^{137}Cs 、 Cs^*)のほとんどは、顆粒状の水不溶性物質(G- Cs^* と呼ばれる)として土壌や野山の植物に落下し、その地区の高い放射能レベルの原因となっている。しかし、 Cs^* は野菜等を含む植物に吸収されていると報告されている。つまり、水に不溶性G- Cs^* は何らかの機構で水に可溶化していると考えられる。我々はG- Cs^* の溶解度をフィルター法及び透析実験で測定し、併せて、G- Cs^* の機械的強度、熱安定性などの物理的性質について議論した。また、この実験には炭化リターが有用であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原発事故由来の放射性Cs(Cs^*)は土壌、山林等に非水溶性顆粒状で存在することを、最初に見出した。しかし、それでは、 Cs^* が植物の根等から吸収されている事実を説明できない。顆粒状 Cs^* の実体を原子、原子核のミクロ構造の観点から非水溶性 Cs^* の水溶性への移行プロセスを理解しようとする実験手法は独創的である。これにより、植物が Cs^* を取り込む機構解明を原子分子レベルで行い、植物の Cs^* 汚染低減手法開発に繋がられる。また、今後は、多量且つ濃縮された Cs^* を確保しておくことが実験の成功の鍵となるが、そのための炭化リター作製という独創的研究手法を発展させることにも成功した。

研究成果の概要(英文)：Most of the radioactive cesium (^{134}Cs and ^{137}Cs , termed Cs^*) originating from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident have been remained in soil and on plants as granular water insoluble materials (termed G- Cs^*), and kept relatively high radioactive level in the district. However, it is reported that the Cs^* has been reported to be taken up by plants. In order to interpret the phenomena, authors have investigated how much of them become soluble by filtration and dialysis experiments, and moreover other physical properties, such as mechanical strength, thermal stability and so on have been discussed during the course of the relevant experiments.

研究分野：理学

キーワード：放射性セシウム 顆粒状セシウム 溶解度 福島第一原発事故 炭化リター 破碎試料 透析膜 熱安定性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2011年3月の福島第一原発事故により大気中に放出され土壌に落下した放射性セシウム(以下Cs*と記す。)が非水溶性であるのは土壌粘土等の内部層状構造に吸着し、溶出出来ない構造をとるからである(土壌捕捉説)と思われてきた。しかし、Cs*で汚染されたタケノコ、シイタケや土壌のイメージングプレート(IP)によるCs*の観測(図1、2)や土壌を過剰のCsイオンを含む水溶液で洗ってもCs*が溶解してこない我々の成果(Niimura et al, 2014)や、更に空気中から集められたCs*の構造解析結果等の他グループの報告(Kaneyasu et al., 2012; Adachi et al., 2013; Abe et al., 2014; Itoh et al., 2014; Miyamoto et al., 2014; Satou et al., 2016; Yamaguchi et al., 2016; Kikuchi et al., 2018; Okumura et al., 2019)を総合的に検討した結果、Cs*そのものが非水溶性の顆粒状で降下し、土壌、植物に付着していたことが判明した。以下、顆粒状放射性Csを(G-Cs*と呼ぶ。)

しかし、土壌中のG-Cs*が非水溶性のため容易に植物に吸収されなかったのだが、植物が放射性Csを吸い上げていることは現実である。植物が根からCs*を吸い上げるためにはCs*が水溶性のイオン状態になっている必要がある。また、タケノコやシイタケ等に付着したG-Cs*のIP観察過程で判明したのであるが、G-Cs*は簡単に外れることなどから、G-Cs*の物性(水への溶解度、熱的安定性、機械的安定性等)についての詳細な検討が必須であることが判明した。

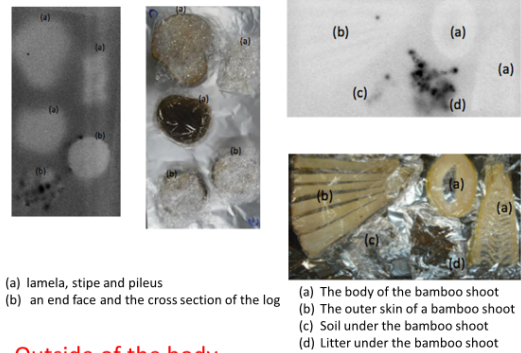
2. 研究の目的

(1) G-Cs*の物性(水への溶解度、機械的強度、熱的安定性)を調査するために最適な試料調整を行う。

実験試料として、FDNPP放出のG-Cs*を使うことになる。G-Cs*は土壌、山野、川や海等に放出されたが、我々は、以下に示す理由で山野に落下し、リターに付着したG-Cs*を更に炭化させて用いる手法をとることにした。

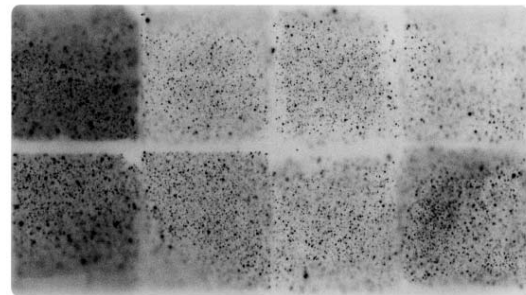
- ① 川や海等に放出されたG-Cs*を採集するのは効率が悪い。
 - ② 土壌に放出されたG-Cs*からG-Cs*の物性情報を抽出しようとすると、土壌の成分・形状・物性等が余りにも多様であり、G-Cs*の物性を調査するには土壌からの多くの蓋然性が含まれる嫌がある。また、容易にアクセス出来る場所の土壌の多くは汚染除去されてしまっており、十分なG-Cs*を含む土壌試料を入手するのは困難な状況になっている。
 - ③ 山野に放出されたG-Cs*の多くはリターに付着しており、山野の殆どが未だ除染対象外になっているので、試料採集は容易である。また、リターの成分は枯木や枯草で、その素性は明瞭である。また、適当な条件で(詳細は後述する。)炭化させると、揮発性分は飛んでしまい、残った枯木や枯草はすべて炭になるので、物性測定でのdata解析(バックグラウンド除去等)は容易である。但し、炭化操作によるG-Cs*の変性についての考察は必須である。(後述)
- (2) G-Cs*の物性(水への溶解度、機械的安定性、熱的安定性)を調査する。

Photographs and IP images of a shiitake mushroom and a bamboo shoot.



Outside of the body.

図1 椎茸およびタケノコの実体像とIPラジオグラフィ像



IP image of the contaminated soil from the playground of a primary school in Fukushima prefecture.

図2 福島県のとある小学校校庭で採取した土壌のIPラジオグラフィ像

3. 研究の方法

(1)炭化リターの作成

20g のリター (2013 年 5 月、FDNPP から北西 45km 離れた二本松で採取) を 200ml パイレークスビーカーに入れ、電気炉中で 1 時間かけて 290℃まで昇温し、その温度で 1 時間保持し、1.5 時間かけ室温に降ろす。図 3 にそのプロセスを示す。

(2) G-Cs*の水への溶解度測定

3 つの方法で行った。

①炭化リター中の G-Cs*をそのままの形状で溶解度測定を行う。

30g の炭化リター及び 210ml の純水を 1000ml フラスコに入れ、3 ヶ月放置し、数週間毎に、先ず、2 分間震盪攪拌 (400rpm) 後、平均孔径 0.5 μm のガラスフィルターで濾過し、濾過液をシンチレーション検出器で放射線測定する。

②炭化リターをミリング様鉄球で破碎し、G-Cs*の溶解度測定を行う。

3g のミリングした炭化リター及び 30ml の純水を 50ml フラスコに入れ、3 週間放置し、1 週間毎に、2 分間震盪攪拌 (400rpm) 後、平均孔径 0.5 μm のガラスフィルターで濾過し、濾過液をシンチレーション検出器で放射線測定する。

③生のリターを 2 重の透析膜 (Spectra/Por 7, 132105, 平均孔径 10nm) に入れ、1000ml 純水中に入れ、5~10 日毎に溶解度測定を行う。測定過程の詳細を図 4 に示す。

Preparation of charcoal litter samples

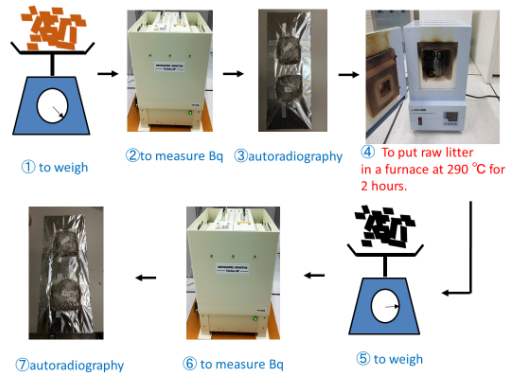


図 3 炭化リターの作製法

The mesh size of the filter is important. We have checked it by using dialysis membrane, the # size of which is less than ~10 nm.

Trancemittance of G-Cs*: ~0%

Trancemittance of Cs* ion: ~100%

Solubility of Cs* in raw (non-charcoal) or charcoal litter sample through dialysis membrane.

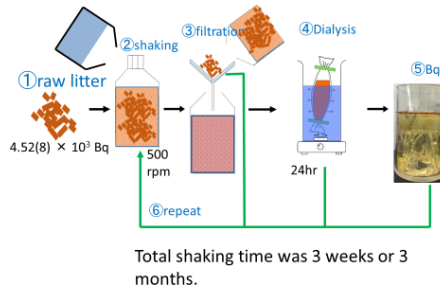


図 4 生リターを透析膜に入れた時の G-Cs*の溶解度測定過程を示す図

4. 研究成果

(1)炭化リターの特徴

電気炉に入れる前後のリター写真(図 5 上側), 及び、夫々の試料を IP で撮った像(図 5 下側)を示す。リター中の枯木, 枯草は完全に炭化しており、G-Cs*を含む状態で全体の重さは約 3 割、体積は約 2/3 に減少した。炭化リターの特徴は、枯木, 枯草及び付着の有機物はすべて炭化されているので、長時間の溶解度測定で試料の腐食等の心配がなくなった。

(2)G-Cs*の水への溶解度

①炭化リター中の G-Cs*及びミリングで破碎した G-Cs*の溶解度測定結果を図 6 及び表(1, 2 列目)に示す。

②生のリターを 2 重の透析膜に入れての溶解度を表 (3 列目) に示す。

(3)溶解度測定で注意すべきこと

G-Cs*の溶解度測定では、金属 Cs がイオン Cs+イオンになっているかの確認が必須である。フィルターを使用する場合、フィルターの孔径が溶質 G-Cs*の径より大きいと、溶質がフィルターを通過してしまい、真の G-Cs*溶解度測定での誤差になる。我々は透析膜 (平均孔径 10nm) を使用することで、この問題をクリアした。

(4)G-Cs*の機械的安定性の考察

FDNPP 放出された G-Cs*の機械的強度はボールミリングで簡単に破壊される位の弱いものである。G-Cs*中の 147-Cs*は β 壊変

The raw (a) and charcoal litter(b) samples

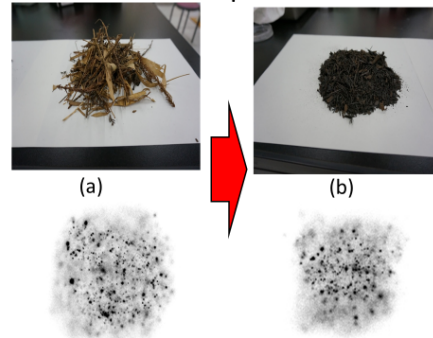


図 5 炭化リターにする前後のリターの実体像と IP ラジオグラフィー像

Time evolution of solubility of G-Cs* on charcoal litters (before and after milling of samples).

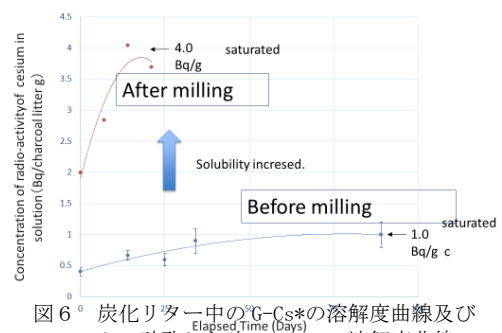


図 6 炭化リター中の G-Cs*の溶解度曲線及びミル破碎した時の G-Cs*の溶解度曲線

でBaになる。Ba⁺⁺とCs⁺では原子半径が異なり、Cs*の壊変の度に、G-Cs*内部に歪みが蓄積されてくると考えられる。それがG-Cs*の機械的強度の弱さを示している。

(5) G-Cs*の熱的安定性の考察

- ① FDNPPでG-Cs*がどのようなプロセスで出来たかの詳細は判明していないが、炉心溶融が生じた位なので、G-Cs*は1000℃以上の場所で生成し、水素爆発で空气中に放出されたと考えられる。G-Cs*そのものはかなりの高温(1000℃程度)でも安定であろうと考えられる。炭化リター作成でG-Cs*を300℃に保持しても構造変化等は考えられない。
- ② SEM-EDX等でG-Cs*の内部構造の詳細が測定されている。しかし、SEM-EDX等で試料に照射される時の電子線エネルギーと試料の大きさを考察するとG-Cs*の温度は瞬間的に300℃を超えるエネルギーが照射されていると考えられる。それで構造解析が可能であったということはG-Cs*は300℃以上には耐えられる熱的安定性を有していると考えられる。

	Charcoal litter		Raw litter
	non-milled	milled	透析膜
溶液温度(℃)	室温(20～25)	室温(20～25)	室温(20～25)
放射エネルギーと浸漬前後(Bq/g) or (Bq)	90(Bq/g)	90(Bq/g)	4540(Bq)
浸漬直後の放射エネルギー(Bq/g)	0.40(Bq/g)	1.99(Bq/g)	0.16(Bq/g)
浸漬溶液の放射エネルギー(Bq/g)	0.997(Bq/g)	3.69(Bq/g)	0.235(Bq/g) 補正有り
溶解量(Bq/g)(初期値除く)	0.597(Bq/g)	1.70(Bq/g)	0.076(Bq/g)
総溶解量(%) (参考)	1.107%	4.1%	0.20%
浸漬時間	89日	21日	21日
溶解速度(%/day)	0.0074%/day (浸漬溶液の放射エネルギー)	0.090%/day (浸漬溶液の放射エネルギー)	0.0067%/day (浸漬溶液の放射エネルギー)

表 炭化リター中のG-Cs*の溶解度。1列目：炭化リター中のG-Cs*の溶解度、2列目：炭化リター中のG-Cs*をミル破砕した時の溶解度、3列目：生リターを透析膜に入れた時のG-Cs*の溶解度。

<引用文献>

- ① Abe, Y., Iizawa, Y., Terada, Y., Adachi, K., Igarashi, Y., Nakai, I., 2014. Detection of uranium and chemical state analysis of individual radioactive microparticles emitted from the Fukushima nuclear accident using multiple synchrotron. Anal. Chem. 86, 8521-8525.
- ② Adachi, K., Kajino, M., Zaizen, Y., Igarashi, Y., 2013. Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident. Sci. Rep. 3, 2554, doi:10.1038/srep02554.
- ③ Itoh, S., Eguchi, T., Kato, N., Takahashi, S., 2014. Radioactive particles in soil, plant, and dust samples after the Fukushima nuclear accident. Soil Sci. Plant Nutr. 60, 540-550.
- ④ Kaneyasu, N., Ohashi, H., Suzuki, F., Okuda, T., Ikemori, F., 2012. Sulfate aerosol as a potential transport medium of radiocesium from Fukushima nuclear accident. Environ. Sci. Technol. 46, 5720-5726.
- ⑤ Kikuchi, K., Niimura, N., Onizawa, T., Komatsuzaki, M., Tanaka, I., 2018. Detection of Radioactive Cesium on Granular Particle using Autoradiography, Germanium detector and Energy dispersive X-ray spectrometry. Radiol. Diagn. Imag. 1, (1-5). (Science repository; Retrieved from <https://www.scienceopen.com/document/doi/10.12691/radiol-diagn-imag.1.1.104>.)
- ⑥ Miyamoto, Y., Yasuda, K., Magara, M., 2014. Size distribution of radioactive particles collected at Tokai, Japan 6 days after the nuclear accident; J. Environ. Radioact., 132, 1-7.
- ⑦ Niimura, N., Kikuchi, K., Yuyen, N. D., Komatsuzaki, M., Motohashi, Y., 2015.

Physical properties, structure, and shape of radioactive Cs from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident derived from soil, bamboo and shiitake mushroom measurements. *J. Environ. Radioact.* 139, 234–239. Available online Jan 2014 (Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.12.020>).

- ⑧ Okumura, T., Yamaguchi, N., Dohi, T., Iijima, K., Kogure, T., 2019. Dissolution behavior of radiocaesium-bearing microparticles released from the Fukushima nuclear plant. *Sci. Rep.* 9, 3520 (1–9).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 坂本玲於奈、山口淳史、菊地賢司、新村信雄、田中伊知朗
2. 発表標題 Csの存在様式を考慮した福島原発由来土壌の除染に向けた試み
3. 学会等名 2017年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 成田純、山口淳史、新村信雄、菊地賢司、小松崎将一、田中伊知朗
2. 発表標題 福島原発由来不溶性放射性Csの溶解実験
3. 学会等名 2016年度量子ビームサイエンスフェスタ(ポスター)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 新村信雄
2. 発表標題 最近の研究成果:徒然なるままに
3. 学会等名 「水とATPエネルギー」研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Atsushi Yamaguchi, Kenji Kikuchi, Masakazu Komatsuzaki, Ichiro Tanaka, Nobuo Niimura
2. 発表標題 How Does Granular Radioactive Cs Derived from The Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident Become Soluble?
3. 学会等名 14th International workshop on spallation materials technology, IWSMT14.
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nobuo Niimura, Atsushi Yamaguchi, Kenji Kikuchi, Masakazu Komatsuzaki, Ichiro Tanaka
2. 発表標題 Solubility and other properties of granular radioactive Cs derived from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. Ibaraki University-Institut de Radioprotection et de Surete Nucleaire (IRSN)/Japan-UK
3. 学会等名 EICHI-project joint international workshop on radioactive particles
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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	田中 伊知朗 (TANAKA Ichiro) (20354889)	茨城大学・工学部・教授 (12101)	
研究協力者	菊地 賢司 (KIKUCHI Kenji) (70354769)	茨城大学・フロンティア応用原子科学研究センター・特命研究員 (12101)	