

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月18日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06492

研究課題名(和文) 水域ならびに陸域における除染手法の開発

研究課題名(英文) Development of decontamination methods in water and land areas

研究代表者

吉田 秀典 (Yoshida, hidenori)

香川大学・創造工学部・教授

研究者番号：80265470

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、まず、陸域の除染として、フレコンバッグ中の汚染土からの効率的なセシウム抽出かつ吸着を行うために電気泳動法による試験を行った。フレコンバッグの中心に陽極を、外側に陰極を配することで、陽イオンであるセシウムの移動、吸着を試みた。試験から、電解質に酢酸アンモニウム水溶液を採用することで、抽出の助力にもなり、提案手法の有用性が確認された。また、水圏の除染として、多種の水溶液においても、研究者が開発した魚骨由来のヒドロキシアパタイトを水溶液中に浸漬させるだけでストロンチウムを選択的に吸収し、例えば、蒸留水や塩水環境下であれば、1週間後(168時間後)には、ほぼ全てを吸着できることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、除染後、フレキシブルコンテナに一時保管される汚染土から放射性セシウムを抽出かつ吸着し、フレキシブルコンテナ内の放射線量を下げるだけでなく、ある一定以下になった除染土壌を建設資材として用いることも可能になると考える。また、研究代表者らが開発したヒドロキシアパタイトを用いることで、塩水環境下などでも選択的に放射ストロンチウムを取り除くことが可能になると考える。こうした陸域ならびに水域に関する新しい除染方法の提案/開発は、学術的に価値が高いだけでなく、放射性物質の減容化や、困難な箇所からも放射性物質を取り除くことができることから、社会的にもその意義が非常に大きいと考える。

研究成果の概要(英文)：In this study, an electric current test by the electrophoresis method was carried out in order to efficiently extract cesium from the contaminated soil in the flexible container bag as a decontamination of the land area. From the test, the usefulness of the proposed method was confirmed without the aid of extraction by adopting ammonium acetate aqueous solution as electrolyte. It was also found that strontium can be selectively absorbed by immersing hydroxyapatite derived from fish bone, which was developed by researchers, in various aqueous solutions for water decontamination, and almost all strontium can be adsorbed after 1 week (168 hours), for example, in distilled water or in a saline environment. Since this adsorbent has high adsorption ability at low cost, not only academic contribution is big but also social significance is also big.

研究分野：土木環境工学

キーワード：放射性物質 セシウム ストロンチウム 除染 電気泳動法 ヒドロキシアパタイト

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

東京電力福島第一原子力発電所の事故を受け、放出された放射性物質の除染が課題となっている。土壌については、少しずつではあるものの除染が進められているものの、環境庁の試算では、福島など5県で被曝線量が年間5mSv以上の地域を除染する場合、表土を5cm剥ぎ取るとすると、除去する土壌の量は2879万 m^3 におよび、実に、東京ドーム23杯分に相当する。現時点で、これだけの中間貯蔵施設は確保できておらず、真に健康被害が無いレベルである1mSv/年程度まで除染するというようなことは提言すらできない状態にある。また、除染に要する費用も120兆円ほどかかると見込まれており、除染に関しては、減容することが必須であると考えられる。

一方で、海洋については報道が少ないことからあまりよく知られていないが、海上保安庁海洋情報部において毎年実施されている放射能の調査結果(表1)をみると、2011年の東北地方太平洋沖地震が発生する以前(2009年)は、過去の地上核実験による影響で、僅かながらのストロンチウム90($\text{Sr}90$)やセシウム137($\text{Cs}137$)といった放射性物質が確認されているが、地震直後の2011年は、仙台湾ではこれらが一気に増大し、東京湾では $\text{Cs}137$ の増加が顕著であるが、 $\text{Sr}90$ は地震前とほとんど変わらない。それが2014年になると、仙台湾では $\text{Sr}90$ は横ばいであるが、 Cs は大幅に増加し、東京湾では、 $\text{Cs}134$ はそれほど増加していないが、 $\text{Cs}137$ と $\text{Sr}90$ は3倍程度、増加している。陸地における空気線量は減少傾向にあるものの、海洋では年を重ねるごとに汚染が増大していると言える。これは、陸地に降下した放射性物質が、降雨等によって湖沼、沼、そして河川へと移行し、最終的に海洋へ流出しているからである。特に、海流の影響などを受け難い湾内などでは、放射性物質が外洋に拡散せず湾内に留まる傾向があると考えられる。陸地における除染は、人口の多いところに限られることが多く、人里離れた山間部で実施されることは少ないが、除染されていない箇所から河川等に流出し、最終的に海洋が汚染されるという結果となっている。海洋、特に底泥等に生息する動物が被爆すると、それを捕食する動物も被爆し、食物連鎖を通じて濃縮されたものが人間の口に入る可能性も考えると、海洋は勿論のこと、除染対象となっていない陸地の山間部等においても、ある程度、除染を進める必要がある。

2. 研究の目的

陸域にて除染対象領域を拡げると、回収すべき汚染土がさらに増加するため、汚染土の減容化は必須であり、また、水域では除染が行われていないが、既に汚染の程度が高い箇所については除染を行う必要がある。そこで本研究では、汚染土の減容化を実現する除染手法の開発と、除染手法すら確立されていない水域における除染手法を提案することを目指す。

3. 研究の方法

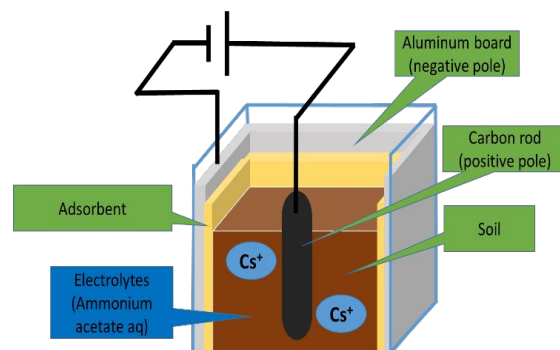
(1) 陸域における除染

東京電力福島第一原子力発電所の原子力事故で放出された多くの放射性物質で、特にセシウム137は放出量が 1.5×10^{16} ベクレルと多量であること、かつ、半減期が約30年と影響が長く続くことから、事故から約8年が経過した現在も福島県の広い範囲で検出が続いている。セシウムは福島県の土壌に遍在するパーミキュライトなどの粘土鉱物に固定されることで、その除去が困難となることが知られている。そのことから、国や自治体は除染対象地域の空間線量を下げるために表土の剥ぎ取りによる除染を行ってきた。全土剥ぎ取りによって発生する汚染土は最大で東京ドーム約18杯分に相当する約2200万立方メートルと推計されており、それらの汚染土はフレキシブルコンテナバッグと呼ばれる袋状の包材に封入され、県内各地の仮置場に一時的に保管されている。フレコンバッグは今後、中間貯蔵施設に搬入され焼却による減容化が行われる予定であるが、大量のフレコンバッグの輸送、および中間貯蔵施設での処理方法には課題も多く、フレコンバッグの劣化も始まっていることから、一刻も早く仮置場において汚染土中のセシウムを除去し、減容化させる技術が必要となっている。

フレコンバッグでの除染を想定した電気泳動試験を実施するにあたり、まず、模擬フレコンバッグを作成した。写真1は本研究で作成した模擬フレコンバッグである。試験は汚染土壌を想定した模擬汚染土壌として、セシウムを添加したパーミキュライ



写真1 模擬フレコンバッグ



-1 電気泳動試験概略図

ト混合砂 120g を試験容器に投入し、陽極となる炭素棒（直径 15mm、長さ 40mm）を土壌の中心に垂直に設置する。その際、模擬汚染土壌は吸着材であるゼオライトおよび籾殻との混合を防ぐためにろ紙とボルディングクロス（目開き 37 μm ）を組み合わせた簡易容器内に投入する。最後に、電解質である酢酸アンモニウム水溶液（60～70mL）で浸漬させ、模擬汚染土壌を囲うようにして、アルミ板の手前に吸着材を設置する（図 1）。セシウムは溶液中において陽イオンとして存在するため、通電により陰極であるアルミニウム板側に移動し、吸着材に吸着される。本試験では、セシウムの最適な吸着材への吸着条件を探るために、通電時間、電流値、酢酸アンモニウム水溶液の濃度、土壌 pH などを変化させて試験を実施した。電気泳動試験後、原子吸光分析装置にてセシウムの定量分析を行うために、土壌と溶液とに分離するための固液分離の工程を行った。分離方法は試験後の土壌に対して試験で用いたものと同じ濃度の酢酸アンモニウム水溶液 100mL を加え、攪拌機を用いて 300rpm の回転数で 10 分間攪拌を行い、ふるい目が 38 μm のふるいにかけて、溶液と土壌とにろ過する工程を 4 回繰り返すことで、計 40 分の攪拌を行った。

(2) 水域における除染

東京電力福島第一原子力発電所の事故によって、大量の放射性ストロンチウムが放出され、海洋へと拡散しているおり、食物連鎖による放射性物質の拡散、生物濃縮の可能性から、海洋での除染は急務である。また、地下水が原発建屋の下を通過することで地下水汚染が継続されている。汚染水は回収されているものの依然として増え続けていることから、貯蔵場所の確保が課題となっている。このような問題を踏まえ、汚染水の減容化を目的として、淡水、ならびに、塩水中のストロンチウムをヒドロキシアパタイト（以下 HAp、写真 2 参照）に吸着させる実験を行った。



写真 2 ヒドロキシアパタイト

異なる溶液中において HAp のストロンチウムに対する吸着能の違いの原因を把握するために、淡水を模擬した蒸留水、海水を模擬した塩化ナトリウム溶液の他に、酢酸ナトリウム溶液、塩化カリウム溶液、塩化マグネシウム溶液、硝酸ナトリウム溶液を用いて吸着試験を実施した。溶液にこれらの溶液を選択した理由としては、HAp のストロンチウムに対する吸着を阻害しているのが、イオン化傾向の大きい陽イオンによるものなのか、あるいは、電気陰性度の大小が影響を与えているのか等を検証するためである。実験には、それぞれの溶液にストロンチウム 5mg を添加し、水切りネットに投入した約 6.5g の HAp を溶液に浸漬させ、24 時間、48 時間、120 時間、168 時間、浸漬時間を変化させて実験を行う。実験終了後、ICP 発光分析装置にて溶液を分析し、それぞれの溶液における分析結果を比較した。

4. 研究成果

(1) 陸域における除染

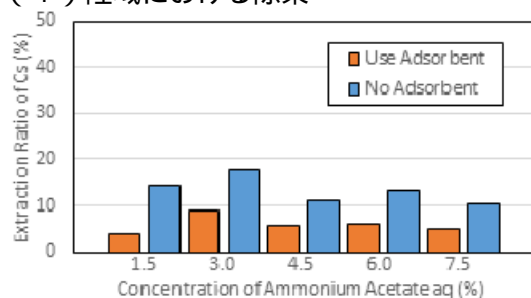


図 2 電流値 25mA における電気泳動試験のセシウム抽出率

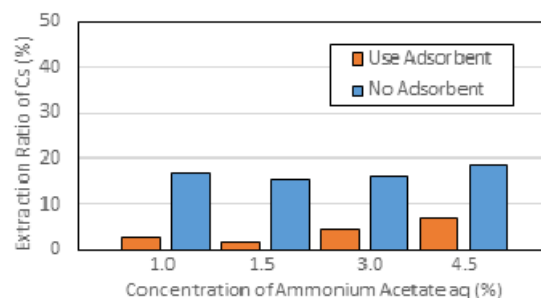


図 3 電流値 50mA における電気泳動試験のセシウム抽出率

本試験ではセシウムの吸着材として粉末状のゼオライト 10g、籾殻 3g、籾殻パウダー 10g をそれぞれ使用した。電気泳動試験に用いる模擬汚染土壌は混合砂 120g に対し、粒径 0.7mm のパーミキュライトを 5% 混合したもので、標準砂とパーミキュライトの体積比はほぼ 1 : 1 である。試験土壌は湿潤状態で塩化セシウム溶液 1mg を添加し、168 時間の養生期間を設けたものである。電気泳動試験は電解質として異なる濃度の酢酸アンモニウム水溶液を用い、通電条件は通電時間を 48 時間、電圧値を 40V 以下に固定した。電流値は 50mA を基準値として低電流の 25mA と高電流の 100mA と変化させて試験を行った。図 2、図 3、図 4 に異なる濃度の酢酸アンモニウム水溶液を用いた電気泳動試験におけるセシウムの抽出率をそれぞれ示す。

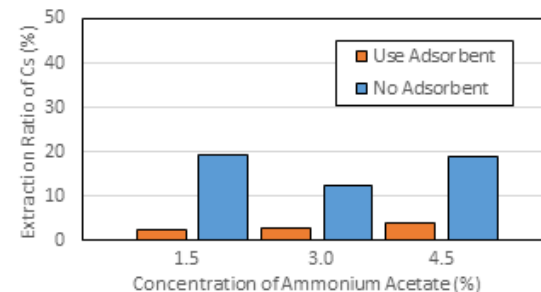


図 4 電流値 100mA における電気泳動試験のセシウム抽出率

図2, 図3, 図4から, 電解質である酢酸アンモニウム水溶液の濃度が低く, 電流値が高いほどセシウム吸着率が高いことが分かり, 最もセシウムを吸着した酢酸アンモニウム水溶液(1.5%濃度), 電流値100mAにおける試験では約16.6%のセシウム吸着率であった。

電気泳動法によるセシウム吸着実験では通電による土壌pHの変化がセシウムイオンの移動に影響を及ぼしている懸念がある。よって, 今後はより多くのセシウムを吸着材に吸着させるために, 土壌pHを調整した試験を実施する必要がある。

(2) 水域における除染

実験後の6種類の溶液に残存するストロンチウムの量の当初添加量に対する率(残存率)を図5に示す。全ての溶液において, 時間経過と共にストロンチウムの残存率が減少しており, HApに吸着されていることが確認できる。3つの溶液にて, 168時間後にほぼ100%の吸着が確認され, HApの吸着能力の高さがうかがえる。一方で, 塩化マグネシウム溶液を用いた場合では, 吸着率は他の溶液を用いた場合に比べ明らかに低い。このことから, ストロンチウムと同じく2価の陽イオンであるマグネシウムが, 阻害原因になっているものと思われる。また, 同じ1価の陽イオンであるカリウムとナトリウムを比較した際, ストロンチウムよりもイオン化傾向が小さいナトリウムが阻害要因になりうるということが推察される。今後は, 多様な元素で構成される物質中, 例えば実際の海水等に含まれるストロンチウムの除去について, 今回得た知見を活用し, 効率的なストロンチウムの除去に結び付けたいと考えている。

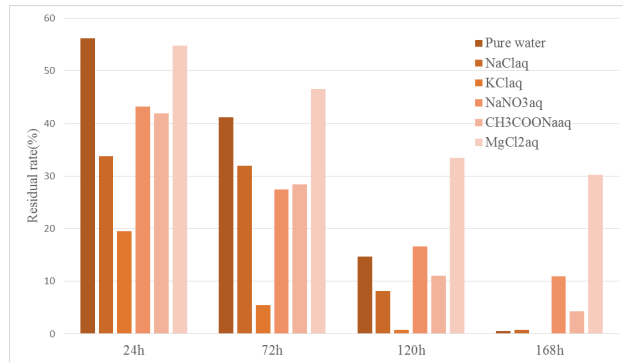


図5 それぞれの溶液における実験結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計9件)

1. Study on Adsorption Performance of Food Wastes for Various Heavy Metals: K. Shibata, H. Yoshida, T. Inoue, N. Matsumoto and Y. Suenaga, International Journal of GEOMATE, Vol.16, Issue 55, pp. 46-52, 2019.01
2. Study on Removal of Contaminated Soil on Forest Slope Focusing on Difference in density of Subsurface Ground: K. Shibata, H. Yoshida, D. Matsumori, N. Matsumoto and K. Moriki, International Journal of GEOMATE, Vol.16, Issue 55, pp. 23-28, 2019.01
3. Study on Extraction and Adsorption of Cesium from Vermiculite Mixture Sand, S. Nishioka, K. Shibata and H. Yoshida: International Journal of GEOMATE, Vol.14, Issue 45, pp.130-135, 2018.02
4. Study on Removal Method of Cesium from Slope Soil Using Simple Slusher: K. Shibata, H. Yoshida and N. Matsumoto, International Journal of GEOMATE, Vol.14, Issue 45, pp. 136-143, 2018.02
5. 汚染土壌からの放射性物質の抽出・回収と減容化に関する研究: 柴田慶一郎, 西岡昌太, 吉田秀典, 松本直通, 末永慶寛, 環境地盤工学シンポジウム論文集, Vol.12, pp.351-356, 2017.9
6. Study on Adsorption Ability of Adsorbents for Strontium in Different Solutions: K. Shibata, H. Yoshida, N. Matsumoto, Y. Suenaga, International Journal of GEOMATE, Vol.12, Issue 34, pp.38-44, 2017.6
7. Study on Adsorption Ability of Adsorbent for Strontium in Different Solutions: K. Shibata, H. Yoshida, N. Matsumoto and Y. Suenaga, International Journal of GEOMATE, Vol.12, Issue 34, 2017.02, pp.38-44
8. Study on Adsorption Ability of Hydroxyapatite for Strontium in Solutions: K. Shibata, H. Yoshida, N. Matsumoto and Y. Suenaga, Japanese Geotechnical Society Special Publication, Vol.4, No.7, 2016.09, pp.163-167
9. Study on Removal of Cesium and Strontium from Marine and Lake Mud: K. Shibata, H. Yoshida and N. Matsumoto, International Journal of GEOMATE, Vol.11, Issue 24), pp.2259-2266, 2016.8

[学会発表](計16件)

1. Study on Adsorption Performance of Food Wastes for Various Heavy Metals: K. Shibata, H. Yoshida, T. Inoue, N. Matsumoto and Y. Suenaga, 4th Int. Conf. on Science, Engineering & Environment, Mie, 2018.11
2. Study on Removal of Contaminated Soil on Forest Slope Focusing on Difference in density of Subsurface Ground: K. Shibata, H. Yoshida, D. Matsumori, N. Matsumoto and K. Moriki, 4th Int. Conf. on Science, Engineering & Environment, Mie, 2018.11
3. Study of the applicability of the polarization resistance method in analysis and experimental measurement of electric conductivity, C. Okuma, S. Okazaki and H. Yoshida, The Sixth International Symposium on Life-Cycle Civil Engineering, Ghent, Belgium, 2018.10
4. 模擬フレコンバッグ中の汚染土壌からのセシウムの抽出と吸着に関する研究: 西岡昌太, 吉田秀典, 松本直通 (公社)土木学会・平成30年度土木学会四国支部第23回技術発表会, 徳島, 2018.5

5. 表層土壌の比重の違いに着目した森林斜面の除染に関する研究：松森大輔，吉田秀典，松本直通，柴田慶一郎（公社）土木学会・平成 30 年度土木学会四国支部第 23 回技術発表会，徳島，2018.5
6. 新規多機能材料検討のための素材がもつ重金属吸着特性に関する研究：井上紘，吉田秀典，松本直通，柴田慶一郎，（公社）土木学会・平成 30 年度土木学会四国支部第 23 回技術発表会，徳島，2018.5
7. 汚染土壌に含まれる重金属の抽出と除去に関する研究：森木和志，吉田秀典，松本直通，末永慶寛，（公社）土木学会・平成 30 年度土木学会四国支部第 23 回技術発表会，徳島，2018.5
8. 汚染土壌からの放射性物質の抽出・回収と減容化に関する研究：柴田慶一郎，西岡昌太，吉田秀典，松本直通，末永慶寛，（公社）地盤工学会・第 12 回環境地盤工学シンポジウム論文集，長崎，2017.9
9. 斜面・法面の除染手法に関する研究：田中絢人，吉田秀典，松本直通，末永慶寛，（公社）土木学会・平成 29 年度土木学会四国支部第 23 回技術研究発表会，松山，2017.5
10. 異なる溶液中のストロンチウムに対する 2 種の吸着材の吸着特性に関する研究：柴田慶一郎，吉田秀典，末永慶寛，松本直通，（公社）土木学会・平成 29 年度土木学会四国支部第 23 回技術研究発表会，松山，2017.5
11. パーミキュライト混合砂からのセシウム抽出と吸着に関する研究：西岡昌太，吉田秀典，末永慶寛，松本直通（公社）土木学会・平成 29 年度土木学会四国支部第 23 回技術研究発表会，松山，2017.5
12. The Behavior of Strontium against the Adsorbent in Different Solutions: K. Shibata, H. Yoshida, N. Matsumoto and Y. Suenaga., Second International Conference on Science, Engineering & Environment, Osaka, 2016.11
13. Study on adsorption ability of Hydroxyapatite for strontium in radiation tainted water: K. Shibata, H. Yoshida, N. Matsumoto and Y. Suenaga, The 6th Japan-Korea Geotechnical Workshop, Okayama, 2016.9
14. 土壌からのセシウム抽出と吸着に関する研究：宮崎俊，吉田秀典，末永慶寛，松本直通，柴田慶一郎，松森大輔，（公社）土木学会・平成 28 年度土木学会四国支部第 22 回技術研究発表会，高知，2016.5
15. 海洋や湖沼の底泥に含まれる Cs および Sr の除去に関する研究：柴田慶一郎，吉田秀典，松本直通，末永慶寛（公社）土木学会・平成 28 年度土木学会四国支部第 22 回技術研究発表会，高知，2016.5
16. 乾湿繰り返しを受けた地盤におけるセシウム抽出に関する研究：松森大輔，吉田秀典，松本直通，柴田慶一郎（公社）土木学会・平成 28 年度土木学会四国支部第 22 回技術研究発表会，高知，2016.5

〔産業財産権〕

取得状況（計 1 件）

名称：魚骨由来のヒドロキシアパタイト

発明者：末永慶寛，吉田秀典，本城凡夫，多田邦尚，和彦一見，松山哲也，亀山剛史，山地功

権利者：国立大学法人香川大学，日本興業株式会社

種類：特許取得

特許番号：6351008

特許取得年：2018

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)連携研究者

連携研究者氏名 1：掛川 寿夫

ローマ字氏名：KAKEGAWA HISAO

所属研究機関名：香川大学

部局名：創造工学部

職名：教授

研究者番号（8 桁）：50325320

連携研究者氏名 2：末永 慶寛

ローマ字氏名：SUENAGA YOSHIHIRO

所属研究機関名：香川大学

部局名：創造工学部

職名：教授

研究者番号(8桁): 00284349

(2)研究協力者

研究協力者氏名：松本 直通

ローマ字氏名：MATSUMOTO NAOMICHI