

令和元年8月30日現在

機関番号：14201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K07640

研究課題名(和文) 強磁場固体NMRを用いた可給態セシウムの化学状態解明

研究課題名(英文) High field nuclear magnetic resonance study for the chemical state of available Cs

研究代表者

徳田 陽明 (Yomei, Tokuda)

滋賀大学・教育学部・教授

研究者番号：30372551

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)：2011年に起きた福島第一原発の事故により放射性物質が環境に放出された。この中でも ^{137}Cs の半減期が長いことから、作物を通じた内部被曝の要因となる。本研究では土壌から作物への移行メカニズムを理解しようと試みた。本研究では、無機物質に吸着した Cs^+ を強磁場固体核磁気共鳴により解析を行なった。結晶表面や層間への吸着サイトがあることを見出した。この試料をさらに KCl 溶液で洗浄したところ、NMRピークがなくなることも見出した。これは表面や層間のセシウムが容易にイオン交換されやすいことと対応している。本研究の結果は、セシウムが土壌から作物へと移行するメカニズムを明らかにするのに役立つものと考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

東北大震災後の福島第一原発のメルトダウンにより放射性物質が環境中に漏れ出ました。その中でもセシウム 137 は比較的長い時間その状態を保つことができるため、私たちの健康リスクとなりえます(実際には適切な対策がなされ、リスクを低減することに成功しています)。土から作物へと移動し、それを私たちが食べることで、体の中に放射性物質を取り込むことを避ける必要があります。本研究では、最先端の科学技術を用いてセシウム 137 が環境中でどのように存在しているのかを明らかにしました。この結果は、土から作物へと移動していく道すじを理解するのに役立ちます。

研究成果の概要(英文)：The Fukushima Daiichi Nuclear Power Station suffered a meltdown at 2011 in Japan. Human exposure to ^{137}Cs is a health risk because of its long half-life. Most of ^{137}Cs is stabilized in the soil, while small quantities are absorbed by plants such as rice. In order to avoid internal exposure, it is important to understand the mechanism underlying its transfer from the soil to plants.

We have performed solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) to study Cs^+ ions adsorbed by inorganic materials to analyze their local structure. The NMR spectra have also shown that several kinds of peaks corresponding to Cs^+ on the clay surface and that in the silicate sheet. Moreover, after immersion in KCl aqueous solution, these peaks disappeared. This is because Cs^+ on the clay surface and in the silicate sheet is easily subject to ion-exchange by K^+ . We believe that our findings will contribute to a better understanding of the pathway through which Cs^+ transfers from the soil to plants.

研究分野：無機化学

キーワード：強磁場NMR 可給体セシウム 土壌 粘土 構造解析

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

1. 研究開始当初の背景

福島第一原発の事故により放射性セシウム(以下、セシウム)が環境中に放出した。カリウムとセシウムの化学的性質が似ているため、対策を行わないと土壌から作物へセシウムが移行し、人間の内部被曝へと繋がる。これを防ぐため、作付け制限やカリウム増施といった対策が行われ、作物への移行の抑制に成功してきた。適切なカリウム施肥(今後の低減)についての知見を得るという観点から、どのような吸着状態のセシウムが移行/流出しやすいのかという知見を得る必要があった。

セシウムの粘土鉱物中での吸着状態についての研究は古くから多く行われており、いわゆるフレイドエッジサイト(FES)が固定化サイトとして重要だとされてきた(Cremers ら 1994)。また、近年では、放射光施設を用いた X 線吸収微細構造分光法による解析(XAFS)が著名である(Yaita ら 2013)が、相補的な手法も必要であった。

元素ごとの化学状態を知ることのできる核磁気共鳴法(NMR)は化学の広い分野で用いられている。また、固体中の元素を解析できる手法として固体 NMR 法が知られている。我々は、固体 NMR を用いることにより無機材料中のセシウムの化学状態を解析することに世界に先駆けて成功していた。具体的には、化学シフトとセシウム配位数には比例関係があることを始めて見いだした。また、この手法を用いて粘土鉱物におけるセシウムの解析にも既に成功している。そのため、固体 NMR 法によって土壌中のセシウムの状態解析が可能だと考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、セシウムの構造解析方法を確立し、様々な粘土鉱物や無機物質、土壌中におけるセシウムの構造や化学的な環境を明らかにし、作物に供給されやすいセシウムの特定や適切なセシウム移行低減方法の考案を明らかにすることである。

3. 研究の方法

1.1 研究の概略

強磁場固体 NMR を用いて粘土、有機物、土壌に吸着したセシウムの状態解析を行って化学的な環境を明らかにする。X 線構造解析や元素分析を併用して解析の補助とする。

2.1 用いた試料について

本研究では、粘土試料としてイライトとパイロフィライトを用いた。イライト、パイロフィライトともに、ケイ酸四面体シートとアルミン酸八面体シートの 2:1 型構造の層を基本構造とする。イライトは層間にイオン交換できるサイトがあるのに対して、パイロフィライトは層間にイオン交換できるサイトが無い。有機物試料として、腐食物質のうち酸性の非結晶性高分子有機物であるフミン酸を用いた。土壌試料として、福島県飯館村の同じ圃場で採取した有機物含量の異なるものを準備した

2.2 実験手法

2.2.1 イオン交換, 再イオン交換溶液の作製

塩化セシウム(和光純薬)1.683 g を超純水で溶解させて 10 mL とし, 1 mol/L の塩化セシウム水溶液を調整しイオン交換溶液とした。また, 塩化カリウム(和光純薬)0.0075 g, 0.0746 g, 0.7455g を超純水で溶解させて 100 mL とし, それぞれ 0.001 mol/L, 0.01 mol/L, 0.1 mol/L の塩化カリウム水溶液を調整し再イオン交換溶液とした。

2.2.2 イオン交換試料の作製

粘土, 有機物, 土壌試料それぞれ 10 g に対して 1 mol/L の塩化セシウム水溶液を最大用水量の 60 % 加え, 1 週間風乾した。その後, 減少分の超純水を加えて風乾するという操作を 4 回繰り返

してイオン交換を行った。イオン交換を行った後、超純水 100 mL 加えて 24 時間攪拌し、遠心分離を行って上澄みを除去した後風乾してイオン交換試料を作製した。

2.2.3 再イオン交換試料の作製

イオン交換試料 1 g に対して、塩化カリウム水溶液を 5 mL 加えて 1 時間もしくは 24 時間攪拌した後遠心分離を行って上澄みを除去して再イオン交換を行った。再イオン交換を行った後、超純水 100 mL 加えて 24 時間攪拌し、遠心分離を行って上澄みを除去した後風乾して再イオン交換試料を作製した。

2.2.4 解析手法

2.2.4.1 XRD 測定

今回使用した粘土、有機物、土壌試料は天然物質から生成されたものなので、それぞれの試料の同定が必要であると考えた。試料の同定は XRD 測定とシミュレーション結果を比較することで行った。XRD 測定は RIGAKU 社 RINT-2100 を使用し、測定範囲 10° ~ 80° 、サンプリング幅 0.01° で行った。シミュレーションは Mercury を用いた。

2.2.4.3 固体 NMR 測定

作製したイオン交換試料、再イオン交換試料に対して ^{133}Cs MAS NMR 測定を行った。 ^{133}Cs MAS NMR 測定は Bruker 社 Avance III 800MHz を用いた。回転速度は 15 kHz とし、解析においてはフーリエ変換を用いて、1 M CsCl 水溶液の化学シフトを 0 ppm に設定して行った。

2.3 結果と考察

2.3.1 XRD 測定

2.3.1.1 イライト試料の同定

イライト試料の XRD 測定結果とイライトシミュレーション、石英シミュレーションとの比較を Fig. 1 に示した。この結果から、 2θ が 18° , 20° , 22° , 24° , 27° , 30° , 35° , 37° , 45° , 55° , 62° , 68° , 72° , 74° 付近のピークがイライト由来であり、 2θ が 23° , 27° , 37° , 40° , 43° , 46° , 50° , 55° , 60° , 68° , 76° , 78° 付近のピークが石英由来であると考えた。よって用いたイライト試料は主にイライトと石英を含んでいると考えた。

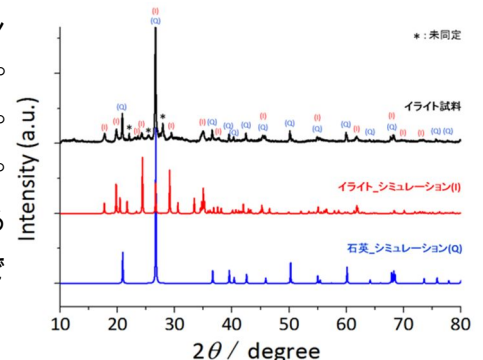


Fig. 1 イライトの XRD 測定結果とシミュレーションとの比較

2.3.1.2 パイロフィライト試料の同定

パイロフィライト試料の XRD 測定結果とパイロフィライトシミュレーション、石英シミュレーションとの比較を行った。この結果から、 2θ が 19° , 29° , 35° , 36° , 38° , 43° , 44° , 48° , 50° , 56° , 62° , 68° , 74° , 76° 付近のピークがパイロフィライト由来であり、 2θ が 21° , 27° , 37° , 40° , 43° , 46° , 50° , 55° , 60° , 64° , 68° , 74° , 76° , 78° 付近のピークが石英由来であると考えた。よって用いたパイロフィライト試料は主にパイロフィライトと石英を含んでいると考えた。

2.3.1.4 土壌試料の同定

土壌試料の XRD 測定結果とパイロフィライト、イライト、石英のシミュレーションとの比較を Fig. 2 に示した。この結果から、 2θ が 20° , 22° , 24° , 25° , 27° , 30° , 32° , 35° , 45° , 46° , 55° , 58° 付近のピークがイライト由来であり、 2θ が 21° , 27° , 37° , 40° , 43° , 60° , 68° 付近のピークが石英由来であると考えた。また、パイロフィライ

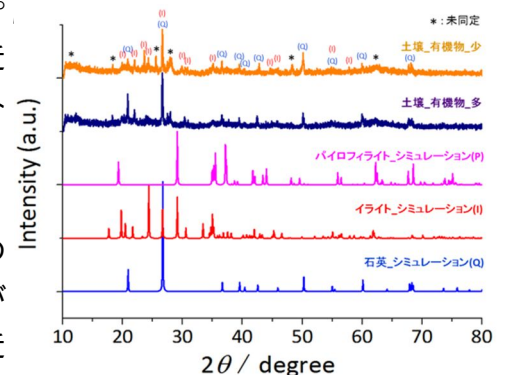


Fig. 2 土壌の XRD 測定結果とシミュレーションとの比較

トのピークと一致しなかった。これらのことから、今回使用した土壤試料はイライトと石英を含んでいるが、パイロフィライトを含んでいないと考えた。

2.3.3 固体 NMR 測定

2.3.3.1 粘土鉱物

粘土鉱物のイオン交換試料と再イオン交換試料の NMR 測定結果を Fig. 3 に示した。イライト、パイロフィライトともに塩化セシウムでイオン交換を行うと-25 ppm 付近にピークが現れた。また、再イオン交換に用いる塩化カリウムの濃度が高いほど低磁場成分が減少した。セシウムは粘土表面よりも層間に強く吸着されていることから、現れたピークの低磁場成分が粘土表面に吸着した水和セシウムイオン、高磁場成分が層間に吸着した水和セシウムイオンであることが示唆された。このことは、より低配位数のものが低磁場側に、より高配位数のものが高磁場側にピークが現れることも矛盾しない。

2.3.3.2 フミン酸

フミン酸のイオン交換試料と再イオン交換試料の NMR 測定を行った。塩化セシウムでイオン交換したフミン酸のピークは半値幅が約 70 ppm とブロードになった。このことから、フミン酸には有機物に吸着した様々な環境下にあるセシウムが存在していると考えた。また、塩化カリウムで再イオン交換すると-12 ppm 付近にピークが現れた。このことから、再イオン交換後は有機物に吸着していたセシウムが脱離し、フミン酸試料に少量含まれる鉱物表面に吸着しているセシウムが残っていると考えた。

2.3.3.3 土壤

土壤のイオン交換試料と再イオン交換試料の NMR 測定結果を Fig. 4, Fig. 5 に示した。半値幅が 40~50 ppm とフミン酸と比べると小さいことから、土壤中のセシウムは主に粘土鉱物中に吸着していると考えた。また、粘土の結果と同様に再イオン交換に用いる塩化カリウムの濃度が高いほど低磁場成分が減少したことから、再イオン交換後は表面に吸着した水和セシウムイオンが脱離していることが示唆された。また、有機物含量が多い方が低磁場成分の割合が大きいことから、有機物含量が多いと表面に吸着した水和セシウムイオンの割合が大きいことが示唆された。

2.4 栽培前後の土壤について

栽培前後の土壤についての評価を行うため、大豆の栽培を行った。しかしながら H30 年度は異常気象に見舞われたため、再現性のある実験結果を得られなかった。補助期間終了後も引き続き検討を行っている。

4. 研究成果

本研究により、土壤を含む無機物質におけるアルカリ金属イオンの構造解析法について確立することができた。特に粘土や土壤におけるアルカリ金属の高配位数・低配位数サイトについて

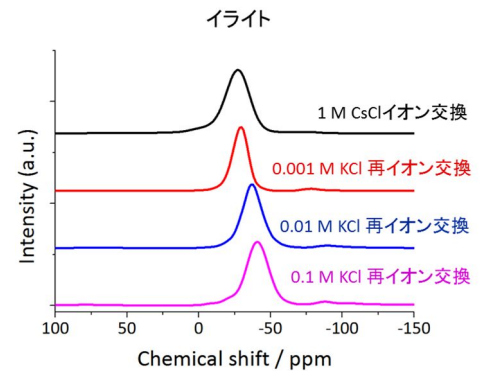


Fig. 3 イライトのイオン交換試料，再イオン交換試料の NMR 結果

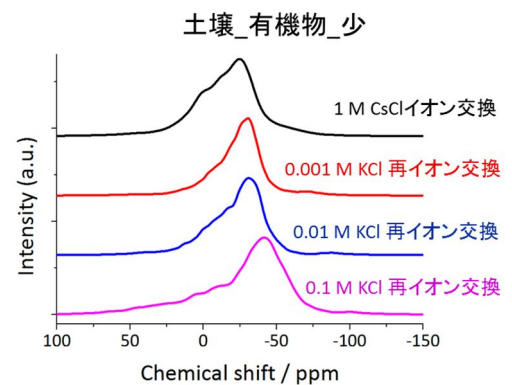


Fig. 4 有機物含量の少ない土壤の NMR 測定結果

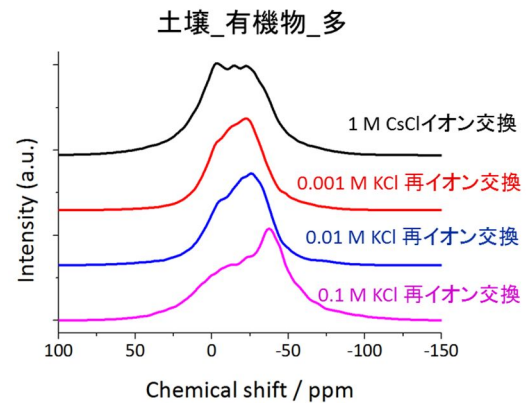


Fig. 5 有機物含量の多い土壤の NMR 測定結果

明らかにすることができた。本研究の成果はセシウムの土壤中での構造を明らかにし、移行メカニズムの解明につながるものである。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 2 件)

- [1] 徳田 陽明、上田 義勝, “非界面活性剤系洗浄剤のセシウム除去メカニズム”, SPring-8/SACLA 利用研究成果集 2017/1/31 10.18957/tr.5.1.119
- [2] 徳田陽明「福島原発事故後の除染活動に関する研究」海洋化学研究 2017 月例卓話 314
- [3] S. Kaneko, Y. Tokuda*, H. Masai, “Additive effects of rare-earth ions in sodium aluminoborate glasse using ^{23}Na and ^{27}Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance”, New Journal of Glass and Ceramics, Vol.7 No.3, July 2017, 58-76

(学会発表)(計 6 件)

- [1] 徳田陽明「無機固体におけるアルカリ金属イオンの構造解析」16-2 NMR 研究会(高分子学会)2016/12/
- [2] 徳田陽明「福島原発事故後の除染活動と復興支援に関する研究」京都化学者クラブ(海洋化学研究所)2016/8
- [3] 上田 義勝, 徳田 陽明, 杉山 暁史, 伊藤 嘉昭, 二瓶 直登, “京都大学生存圏シンポジウムを介した東日本大震災の復興支援研究“, 第 5 回 環境放射能除染学会 要旨集,110-110 , 2016/7
- [4] 徳田陽明「無機固体におけるアルカリ金属イオンの構造解析」16-2 NMR 研究会(高分子学会)2016/12/
- 徳田陽明「粘土鉱物へのセシウム吸着挙動について」第 3 回ファインバブルセミナー2018/3
- [5] Yomei Tokuda, Yoshikatsu Ueda, Yutaro Norikawa, Takuya Danjo, Midori Umehara, Taigo Takaishi, “Nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction analysis of Cs adsorption on clay minerals”, CEECHE2018, 2018/6
- [6] 徳田陽明「NMR を用いた構造解析について」西日本ファインバブル研究会 2018/9

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究協力者氏名: 上田義勝
ローマ字氏名: UEDA Yoshikatsu
所属研究機関名: 京都大学
部局名: 生存圏研究所
職名: 助教
研究者番号(8桁): 90362417

(2)研究協力者

なし