

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12614

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651072

研究課題名(和文)環境に負荷を与えない、ケイ酸を利用した、放射性 Sr や Cs の除去方法の開発

研究課題名(英文)Development of removal method of radioactive Sr and Cs by silicic acid from nutrient rice

研究代表者

高橋 美穂(田中美穂)(Takahashi, Miho)

東京海洋大学・海洋科学技術研究科・准教授

研究者番号：30236640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：ケイ酸を溶解できる環境にやさしいイネ用の肥料のケイ酸を用い、土壌中の $^{90}\text{Sr}$ や $^{137}\text{Cs}$ の除去を試みた。土壌中ではCsとSrの溶解挙動が異なり、Srは水だけでも、肥料のケイ酸を加えた水でも、土壌に含まれるケイ酸と安定な錯体を形成し、土壌から100%抽出された。しかし、Csはケイ酸を含む水溶液では1.5%以下しか抽出されなかった。Srはケイ酸と2座配位で錯イオンが生成していた。しかし、Csでは、ケイ酸との錯イオンがわずかしか検出されなかった。Csの溶液平衡によって生じたケイ酸の多量体が、Csの錯形成に使用できるケイ酸の量を減らし、土壌中のケイ酸などに吸着を促進させると考えた。

研究成果の概要(英文)： $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  are present on the surface of the ground due to fallout. The chemistry of fixing Cs to soil and dissolution of Sr into water was examined. I studied the possibility of a safe method for the removal of Sr and Cs from soil, and the complexation of Sr and Cs at molecular level.  $\text{Sr}^{2+}$  was recovered 100% from soil, which is originally contained in soil. Cs was attached to soil by any solution, such as water, silicic acid, citric, ascorbic, or standard solution of mold. Cs was extracted almost 5-6% from soil by water, organic acids and aluminum nitrate. However, Cs was extracted less than 1.5% with silicic acid. There was almost no complexation of Cs with silicic acid, whereas Sr complexes were observed. This complex was bidentate and migrates through soil as its silicate form. It is considered that Cs promotes the dissolution of silica gel to form large particles and Cs acts as a catalyst in the hydrolysis of silica gel.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

キーワード：ケイ酸 錯形成 ストロンチウム セシウム

## 1. 研究開始当初の背景

### 研究の学術的背景

福島第一原発によって、ストロンチウム-90 (90-Sr) やセシウム-137(137-Cs)などの放射能物質が放出され、土壌表面から 5-7cm 程度の土を除去することや、より深い土壌との攪拌によって、除染がなされている。現時点では除染と呼ばれる水で洗い流す方法が腐葉土の除去で対応し、人の被曝を避けているが、これが田畑、森林などには適用できないこと、また、土壌表面にある腐葉土の部分にある、90-Sr や 137-Cs は最終的には除去できないと考えられる。それは、90-Sr や 137-Cs が腐葉土の中のフミン酸やフルボ酸などの有機酸と結合して、安定な錯体を形成していると考えられるからである。今後、さらに葉に付着した 90-Sr や 137-Cs が腐葉土となって、これらが山、田畑には供給される。そこで、本研究では、腐葉土を含む土壌から、1) 90-Sr や 137-Cs を効率的に除去する方法、2) 90-Sr や 137-Cs を土壌から適切な速度で除去する方法、という応用研究が目的であり、環境分析に対する応用技術の開発の可能性を検討した。

本申請研究は、物理的な除染が適応できない場において、90-Sr や 137-Cs の効率的な除去、または穏やかな除去を溶液の錯形成剤として肥料を用いるという点が新しく、環境という、複合科学において、基礎化学である溶液化学的な手法を用いるので、実際に適応できるかどうかを最終的に検討する必要がある。まずは、基礎的な事象が環境修復技術に対して適応できることを検討するという点で、萌芽的な研究の意義があると考えている。

用いるケイ酸はこれまでイネ作用の肥料として用いたものを使用するので、田畑に「試薬」を加えることによる負の要因はないと考える。この点で、有機酸(フミン酸、フルボ酸など)で満たされている腐葉土との競争反応などを検討し、腐葉土などの土壌から、90-Sr や 137-Cs の除去の条件の検討ができると考えている。本研究は、放射性の元素を、制御しながら、いかに除去するかという点で新しい試みであると考えている。

## 2. 研究の目的

申請者は、イネ用の肥料の一つが、淡水でもケイ酸を天然の水の飽和量まで溶解できるケイ酸を見つけた。淡水に溶かしたケイ酸を用い、田畑に存在している、90-Sr や 137-Cs を除去することに思い至った。この方法は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、90-Sr や 137-Cs などの金属イオンがケイ酸と安定な錯体を形成することができ、しかもケイ酸自体はイネの栄養源であるため、田畑に負荷をかけることは少ないことを利用する。腐葉土の中にある、フミン酸やフルボ酸と 90-Sr や 137-Cs との結合と、ケイ酸と 90-Sr や 137-Cs の結合の競争反応が生じるので、この

ケイ酸による 90-Sr や 137-Cs の有効な除去方法の実現にはいくつかの問題点を解決する必要がある。得られた競争反応の結果によって、有機酸から効果的に、90-Sr や 137-Cs を除去する方法と、穏やかに有機酸から 90-Sr や 137-Cs を除去する方法を検討し、これらに対する利用方法も検討する。ケイ酸と結合した 90-Sr や 137-Cs を水に十分に希釈した方法で拡散させる、または下水として汚泥で回収出来れば、効果的な 90-Sr や 137-Cs の回収策となると考えている。ケイ酸を淡水で溶解できるという事象自体が、申請者が 2010 年に新しく見つけたことであり、これまでにこの淡水のケイ酸の溶存状態に関する研究を発表されてはいない。そこで、土壌に含まれる有機酸とケイ酸の緩やかな 90-Sr や 137-Cs に対する競争反応を利用して、森林中の土壌、田畑の 90-Sr や 137-Cs からの修復技術がさらに発展できる新しい環境修復技術の可能性を検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) 土壌からの Sr, Cs の分離

土壌は家庭園芸用培養土を 1mm のメッシュにかけ、1 週間 110 ° で乾燥させ、1g を使用した。これに全量として  $10^{-5}$ g の Cs(CsCl) と Sr(SrCl<sub>2</sub>) をそれぞれ吸着させ、翌日からケイ酸水溶液で振とうさせ、Cs と Sr の定量とケイ酸と Cs と Sr の錯形成について調べた。この濃度は、放射線量からの Cs および Sr の想定される濃度よりは高いが ICP-MS による定量ができる最小濃度とした。また、堆肥を粉碎し、0.1M 水酸化ナトリウムで抽出し、0.1M 硝酸で調整し、pH 5.8 とし、土壌からの有機酸水溶液とした。さらに有機酸として、クエン酸、アスコルビン酸、乳酸、酒石酸、酢酸を用いた。Cs と Sr の定量には ICP-MS を、化学種の同定には FAB-MS を用いた。

### (2) ケイ酸の出発物質の違いと溶存状態

ケイ酸の供給源として、シリカゲルの固体を 1 族、2 族の金属の水溶液と 24 時間振とうさせて、そのケイ素の溶解挙動を FAB-MS によって調べた。ケイ酸の 1 量体から成る溶液として、テトラエトキシオルトケイ酸 (TEOS) を加水分解して、ケイ素 1mM の水溶液を調製し、ケイ酸と Sr、Cs について FAB-MS およびケイ酸の定量から検討した。

## 4. 研究成果

### (1) 土壌からの Sr, Cs の分離

土壌には Sr, Cs が、ブランクとして、50ppb、1.8ppb 含まれていることがわかった。土壌と水を様々な pH を振とうさせると、Sr で 10ppb、Cs で 0.026ppb が抽出された。

土壌に 24 時間前に Sr を吸着させ、水で 1-14 日間振とうすると平均 109%、ケイ酸水溶液で平均 104% の Sr が回収された。いずれの場合にも、土壌に元々含まれている Sr と吸着さ

せた Sr がともに抽出されたことがわかった。ケイ酸( $\text{Si}(\text{OH})_4$ )は容易に  $\text{Sr}^{2+}$  と錯形成をすることはすでに報告した。FAB-MS により、土壌から抽出されたケイ酸水溶液には、ストロンチウムが存在していることを確認した。また、土壌からの有機酸水溶液をケイ酸の Sr の溶液に加えても、 $[\text{SiO}_3(\text{OH})\text{Sr}]$  のピークに変化が認められなかったことから、有機酸の影響は少ないと判断した。これにより、土壌中に含まれているケイ酸を利用することにより、土壌に負荷なく、土壌から Sr をほぼ 100% 回収できることがわかった。

土壌に Cs を吸着させて、水またはケイ酸水溶液で、1-14 日間振とうし、Cs を回収した。水のみでは平均 3.8%、ケイ酸水溶液では 0.96% しか回収できなかった。ケイ酸 1mM に 1mM アルミニウム( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ )を加えた溶液では、pH が 4-9 において、Cs の回収率が 4.3% に上がった。Cs に関してはケイ酸が抽出を抑えることもわかった。FAB-MS から、Cs においては、 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2\text{Cs}]$  のピークは非常に小さく、有機酸による影響はほとんどなかった。ケイ酸と錯形成しにくいことが Cs の土壌からの回収を悪くさせている原因と考えた。

### (2) ケイ酸と Sr, Cs の溶存状態の違い

Sr はケイ酸と  $[\text{SiO}_3(\text{OH})\text{Sr}]$  という安定な錯体を形成するために、土壌から抽出されることが明らかになった。しかし、Cs に関しては、 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2\text{Cs}]$  という錯体を形成するはずであるのに、pH 6-7 による 1 mM ケイ酸水溶液 20mL によって、1g の土壌に添加した  $10^{-5}\text{g}$  の Cs の 1% しか回収されないこと、水のみ、他の有機酸たとえば、クエン酸、アスコルビン酸、乳酸、酒石酸、酢酸すべて 1mM 水溶液による抽出では、土壌からの抽出溶液は pH 5-6 であり、Cs の抽出は 5-6% であった。さらにケイ酸水溶液に硝酸アルミニウムを加えることで Cs の回収率が 4% に上がることを示した。FAB-MS による測定から、Cs はケイ酸と錯形成をしていないこと、また、クエン酸、アスコルビン酸、乳酸、酒石酸、酢酸すべて 1mM 水溶液による抽出も起こっていないことがわかった。しかし、Cs はケイ酸溶液によって、土壌に保持されやすく、アルミニウム溶液を加えることによって、その土壌への保持効果が、元に戻るということがわかった。さらに、 $10^{-5}\text{g}$  の Sr と水 20mL を加えて、1g の土壌を振とうさせると、Sr では、振とう時間が 1-14 日ではほぼ、その抽出量が 100% 程度で変化がなかった。一方、Cs と水 20mL で振とうさせると、振とう 1 日では、Cs は 5% 回収されるが、振とう時間とともに、抽出量が減り、14 日振とうすると、3.1% まで減少した。このことから、Cs は土壌成分(ケイ酸)となんらかの相互作用をして「土壌に接着する」効果を持つのではないかと考えた。

### (3) Sr と Cs のケイ酸との結合状態とその溶存状態

ケイ酸の供給源として、シリカゲルの固体を 1 族、2 族の金属の水溶液と 24 時間振とうさせて、そのケイ素の溶解挙動を FAB-MS によって調べた。この場合にはシリカゲルから  $\text{CsCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  水溶液に対して、加水分解して溶解していくので、シリカゲルの加水分解とケイ酸の水溶液の平衡を考える必要がある。そこで、ケイ酸の 1 量体から成る溶液として、テトラエトキシオルトケイ酸 (TEOS) を加水分解して、ケイ素 1mM の水溶液を調製し、ケイ酸と Sr, Cs について FAB-MS およびケイ酸の定量から検討した。この溶液は沈殿を生じないので、溶液中の平衡のみを考えれば良いことがわかった。Sr は、ケイ酸と  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2\text{Sr}]$  を形成し、このピークが顕著であった。また、4、5 量体として環状と直鎖状の分子が検出された。しかし、Cs では、 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2\text{Cs}]$  は検出されるが、さほど顕著なピークではなかった。加えて、4、5 量体として環状と直鎖状の分子が顕著に検出された。特に、環状の 4 量体が Cs では相対的に多かった。これは、シリカゲルを塩溶液で溶解させただけでなく、TEOS 溶液から充分平衡に至ったときにも同じように 4、5 量体が多く存在した。したがって、Cs は Sr よりもケイ酸との錯形成能が劣るだけでなく、溶液平衡において、4 量体、5 量体を形成しやすいこともあきらかになり、この多量体の生成が実質的なケイ酸と Cs の錯形成に使用できるケイ酸の量を減らし、土壌中のケイ酸などに吸着を促進させるのではないかと考えた。

Sr はケイ酸と  $[\text{SiO}_3(\text{OH})\text{Sr}]$  という安定な錯体を形成するために、土壌から抽出されることが明らかになった。このことは、将来地下水を經由して Sr が河川などに出現する可能性も示唆している。一方、Cs は土壌成分(ケイ酸)となんらかの相互作用をして「土壌に接着する」効果を持つことがわかった。さらに異なった状態のケイ酸を用いて、ケイ酸と Sr, Cs の加水分解と溶液平衡について検討した。Sr は、ケイ酸と  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2\text{Sr}]$  を作成し、この成分が顕著であった。また、4、5 量体として環状と直鎖状の分子が検出された。しかし、Cs では、 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2\text{Cs}]$  は検出されるが、さほど顕著なピークではなかった。加えて、4、5 量体として環状と直鎖状の分子が顕著に検出された。特に、環状の 4 量体が Cs では相対的に多かった。Cs は Sr よりもケイ酸との錯形成能が劣るだけでなく、溶液平衡において、4 量体、5 量体を形成しやすいこともあきらかになり、この多量体の生成が実質的なケイ酸と Cs の錯形成に使用できるケイ酸の量を減らし、土壌中のケイ酸などに吸着を促進させるのではないかと考えた。言い換えれば、Cs はケイ酸の多量体化を促進させる「触媒」の役割を担っているのではないかと考えられる。このことは、Cs と土壌中での存在の在り方に新たな情報を加えていると考えている。

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 11 件)

1. 海洋への製鋼スラグからのケイ酸の溶出挙動  
田中美穂, 平田純一, 中本大輔, 寺田愛, 龍前以緒, 高橋茉莉子, 生川智啓, 高橋和也, 相本道宏  
鉄と鋼, 印刷中 査読有
2. レーザーアブレーション/ICP-MS によるマンガン団塊の年輪構造に含有する微量元素の局所定量分析  
平田純一, 田中美穂  
分析化学, 印刷中 査読有
3. ESI-MS による溶液中のチタンの同定と酸化挙動の評価  
龍前以緒, 田中美穂  
分析化学, 印刷中 査読有
4. CE-ESI-MS/CE-ICP-MS による溶液中のアルミニウムのスペシエーション  
中本大輔, 田中美穂  
分析化学, 63(5), 383-390 (2014). 査読有
5. Letter to Editor: Concerning the comments "Silicon Species in Seawater" by Professor Exley and Professor Sjöberg  
Miho Tanaka\*, Kazuya Takahashi, Masao Nemoto and Naho Horimoto  
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 117, 822 (2014). 査読有
6. イヌにおけるシリカ結石の誘発因子と予防  
田崎由実, 伊藤源太, 三浦直樹, 田中美穂, 桃井康行  
日本ペット栄養学会誌, 16(2), 61-66 (2013). 査読有
7. ESI-MS を用いた鉄(III)のスペシエーション: 加水分解と有機配位子の錯形成  
ト部達也, 田中美穂  
材料とプロセス(CAMP-ISIJ), 26, 660-661 (2013). 査読有
8. Ionized silica in the estuary of a river as supply to seawater: identification and ionization efficiency of silica species by FAB-MS.  
Miho Tanaka and Kazuya Takahashi,  
Estuarine, Coastal and Shelf Science, 121-122, 1-7 (2013). 査読有
9. Determination Method of Multi Elements in Ferromanganese Samples by LA-ICP-MS.  
Junichi Hirata, Kazuya Takahashi, and Miho Tanaka,  
Anal. Sci., 29, 151-155 (2013). 査読有
10. Selectivity of silica species in ocean observed from seasonal and local changes.  
Miho Tanaka, Kazuya Takahashi, Masao Nemoto and Naho Horimoto  
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 104(3), 423-429 (2013). 査読有

11. ESI-MS によるモリブデン青法における錯体生成反応の解析  
高橋茉莉子, 田中美穂  
分析化学, 61(12), 1049-1054 (2012). 査読有

〔学会発表〕(計 41 件)

1. 「Cesium Fixing to soil by silicic acid」  
Miho Tanaka and Kazuya Takahashi,  
International Society for Trace Element Research in Humans, Keio Plaza Hotel Tokyo, Shinjyuku, Tokyo, 18-22, Nov. 2013.
2. 「福井県沖の表面海水のケイ酸の分布と季節変動」  
田中美穂, 高橋和也, 高垣守, 鮎川航太, 宮田克士, 金田充  
日本分析化学会第 62 年会 大阪 2013 年 9 月 10-12 日 近畿大学
3. 「ESI-MS を用いたケイ酸と 2 価の遷移金属の錯形成に関する評価」  
有我洋香, 中本大輔, 平田純一, 田中美穂  
日本分析化学会第 62 年会 大阪 2013 年 9 月 10-12 日 近畿大学
4. 「ESI-MS を用いた鉄(III)のスペシエーション: 加水分解と有機配位子の錯形成」  
ト部達也, 田中美穂  
日本鉄鋼協会 第 166 回秋季講演大会 金沢, 2013 年 9 月 17-19 日 金沢大学
5. 「90-Sr に含まれる土壌からの環境にやさしい除去方法の開発」  
田中美穂, 高橋和也, 寺田愛, 平田純一  
第 73 回分析化学討論会 2013 年 5 月 18,19 日 函館 北大水産
6. 「ESI-MS によるアンチモンを用いたモリブデン青法の反応経路の解析」  
高橋茉莉子, 有我洋香, 田中美穂  
第 73 回分析化学討論会 2013 年 5 月 18,19 日 函館 北大水産
7. 「Removement of Sr from Soil Using Silicic Acid Solution」  
Miho Tanaka, Kazuya Takahashi,  
5th International FESTEM Symposium on Trace Elements and Minerals,  
Avignon, France, May 22-24, 2013.
8. 「Speciation of Aluminum-Fluoride Complexs in solution」  
Daisuke Nakamoto, Tatsuya Urabe, Miho Tanaka  
5th International FESTEM Symposium on Trace Elements and Minerals,  
Avignon, France, May 22-24, 2013.
9. 「Observation of large hydrolytic aluminum polyoxocation (Al<sub>26</sub> and Al<sub>30</sub>) using electrospray ionization mass spectrometry」  
Tatsuya Urabe and Miho Tanaka,  
33rd International Conference on Solution Chemistry, 7-12 July, 2013  
Kyoto Terrsa, Kyoto, Japan 9th July
10. 「海水への有機酸や塩を用いたスラグからの鉄とシリカの溶出モデル」  
寺田愛, 相本道宏, 田中美穂

日本鉄鋼協会第 165 回春季講演大会 第 37 回学生ポスターセッション 東京  
2013 年 3 月 28 日 東京電機大  
11. 「水圏への鉄・シリカ溶出に対するスラグ炭酸化処理の影響」  
中本大輔, 相本道宏, 田中美穂  
日本鉄鋼協会第 165 回春季講演大会 第 37 回学生ポスターセッション 東京  
2013 年 3 月 28 日 東京電機大  
12. 「シリカ化学種からみた黄砂の海水への役割」  
田中美穂, 高橋和也  
日本分析化学会第 61 年会 金沢 2012 年 9 月 19-21 日 金沢大学  
(展望とトピックスに選出された)  
13. 「The difference between the measurement of FAB-MS and ESI-MS on silica speciation dissolved in pure water and its application」  
Miho Tanaka, kazuya Takahashi, Mariko Takahashi,  
61th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, May, 20-24, 2012.  
5 月 23 日 Vancouver Convention Centre, Vancouver, BC, Canada  
14. 「The Yellow sand and Seawater Interaction in the Point of Silica Speciation」  
Miho Tanaka, Kazuya Takahashi,  
19th International Mass Spectrometry Conference, Kyoto 2012, 15th- 21stSep. 2012.  
15. 「Study on Reaction Process of the Complexation of Silicomolybdic and Phosphomolybdic Acids by ESI-MS」  
Mariko Takahashi, Miho Tanaka,  
19th International Mass Spectrometry Conference, Kyoto 2012, 15th- 21stSep. 2012.  
16. 「The Development of Analytical Method for Speciation of Transition Metal Ions in Seawater by CE-ESI-MS」  
Daisuke Nakamoto, Masashi Wakasugi, Miho Tanaka,  
19th International Mass Spectrometry Conference, Kyoto 2012, 15th- 21stSep. 2012.  
17. 「シリカの存在状態別分析;シリカの構造と金属との錯形成」  
田中美穂, 高橋和也, 高橋茉莉子  
第 72 回分析化学討論会 鹿児島 2012 年 5 月 19 日 鹿児島大学  
18. 「ESI-MS を用いたアルミニウム化学種の形態別分析」  
ト部達也, 田中美穂  
第 72 回分析化学討論会 鹿児島 2012 年 5 月 19 日 鹿児島大学  
19. 「モリブデンイエロー法, モリブデンブルー法における ESI-MS を用いた溶液反応のキャラクタリゼーション」  
高橋茉莉子, 田中美穂  
第 72 回分析化学討論会 鹿児島 2012 年 5 月 19 日 鹿児島大学  
20. 「CE-ESI-MS による 2 価および 3 価の遷移金属イオンの相互分離と溶存状態分析に関

わる高濃度 NaCl の効果」  
中本大輔, 田中美穂, 若杉将史  
第 72 回分析化学討論会 鹿児島 2012 年 5 月 19 日 鹿児島大学

招待講演  
21 「河川から海洋におけるケイ酸の循環と化学種」  
田中美穂,  
日本分析化学会環境分析研究懇談会平成 25 年度第 2 回講演会, 2013 年 11 月 21 日 東京海洋大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www2.kaiyodai.ac.jp/~mihotnk/>に研究のガイドラインなどを記載

## 6. 研究組織

(1)研究代表者  
高橋美穂(田中美穂)  
(TAKAHASHI Miho, TANAKA Miho)  
東京海洋大学大学院・海洋科学技術研究科・准教授  
研究者番号: 3 0 2 3 6 6 4 0

(2)研究分担者  
( )  
研究者番号:

(3)連携研究者  
( )  
研究者番号: