

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 25 日現在

機関番号：32682

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25660050

研究課題名(和文) 交換性イオン含有有機酸洗浄法による土壤中放射性セシウムの溶離法の開発

研究課題名(英文) Development of Radioactive Cs removal method from polluted soils by leaching with exchangeable cations contained organic acid solutions

研究代表者

竹迫 紘(Hiroshi, Takesako)

明治大学・農学部・教授

研究者番号：20206965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：表層排土除染が進行中であるが、排土した汚染土壌は、フレコンバックに充填され野積み保管されている。ポドソルの漂泊層中の粘土鉱物が有機酸により洗浄され、強固に固定しているアルミニウムが除去される原理を応用し、Cs137を指標として常温の陽イオン含有有機酸で洗浄・除去する方法を検討した。有機酸類の選択、効果的交換性陽イオン種の選定、未飽和、飽和洗浄法等の検討を行った結果、Cs137は粘土画分に多く、かつ強固に吸着・保持されており、洗浄法では最大で15%以下の除去率で効果は大きくなかった。最大除去率はシウ酸アンモニウム+ KCl溶液の固液比1：10による3回の攪拌・濾過法で35%の除去率が得られた。

研究成果の概要(英文)：Polluted soils with radioactive elements are widely distributed by the explosion of Fukushima No.1 NPS caused by the Tsunami attack at March 2011. 137Cs is a main marker of the radioactivity and it accumulated in surface; 5cm depth of the polluted soils. So, the official removal is cut off 5cm of the surface soils both of agriculture and around houses. The high contaminated cut off soils are packed in big plastic bags and pile up at near the removal places. We investigated effective removal method by dropping or saturated leaching with exchangeable cation contained organic acids under normal temperature by reason of low cost removal.

Results (1)137Cs is strongly adsorbed on clay fraction and the adsorbed on clay is most difficult to remove. (2) Dropping leaching method is not effective to remove, and the best result of saturated leaching is about 15% removal. (3) The best result is about 35% removal by saturated (1:10) stirring and filtered after 3 times under normal temperature.

研究分野：土壌学

キーワード：土壤中放射性セシウム除去 含陽イオン有機酸 洗浄法

1. 研究開始当初の背景

2011年3月11日に発生した東日本大地震に起因する津波により、冷却機能を喪失した福島第一原子力発電所の原子炉は、水蒸気爆発を起こし、放射性元素を拡散させ、降下したこれら物質により、広範囲の汚染土壌を発生させた。これら放射性元素による各種線量避難が継続しているが、避難地区以外をも含み、広範囲の宅地、農耕地、林地の表土削剥による除染が進められている。

表土剥離による汚染土壌は樹脂製の通称「フレコンバック」に詰められ、除去した地域に保管され、今後仮置き場に集積されることになっている。この汚染土壌の主要放射性元素は、半減期が約30年と長いセシウム(以下Cs)137であり、化学的にこれを除去し、ゼオライトなど選択的吸収剤に吸着・保管できれば、保管土壌の量を減容できるばかりでなく、処理後土壌を圃場へ還元し、農業への再利用を図ることも可能となり除染処理の簡易化に活用できることが考えられる。

放射性Csは粘土鉱物；IlliteのFrayed edgeやVermiculiteの層間の六員環に埋まり込み固定されていることが知られている。自然界では、Illiteの間隙にはイオンサイズが合致するカリウム(K)イオンが吸着・固定されているが、風化に伴い離脱し、層間が拡大し、Vermiculiteに変化し、NH₄、Ca、Mg、K等の陽イオン類をイオン交換的に層間に吸着し、保肥力として機能している。しかし、土壌の酸性環境下では水和アルミニウム(Hydrated Aluminum)イオンが層間に固定され、他の陽イオンを吸着しない、Al層間vermiculite(HIV)となり、保肥力が極めて低下する。

以前の研究により、標高が約1800~2000m以上の花崗岩を母材とする山岳には、寒冷気温のため分解途中の堆積有機物(O)層を有し、そこで産生する有機酸により無機化合物が洗脱され白色化した無機表(E)層を持つポドソルが生成している。E層中の粘土鉱物Vermiculiteの層間の水和アルミニウムは有機酸により洗脱され、層間がほとんど空であることを明らかにしている。この有機酸による洗浄効果の原理を利用できれば、層間に保持させている放射性Csを洗浄・脱離できる可能性があることが本研究の背景である。

2. 研究の目的

土壌に吸着したCs137を指標とする放射性元素を、95以上に加熱したシュウ酸による溶離除去・吸着材に吸着減容する方法や、1000以上に加熱・蒸発・吸着材捕集等による除染法が実証並びに提案されているが、これらの方法は大型のプラントや莫大なエネルギーを必要としている。本研究の目的は、常温条件下で陽イオン有機酸溶液を用いた洗浄法による効率の高い抽出剤を開発し、汚染土壌を排土処理する現地で、市販の大型プラスチック容器、濾過布、再吸着材を利用し、

簡易・低コストの溶離法を開発することを目的にしている。

3. 研究の方法

研究を進めるにあたり、以下の調査・研究を行った。

(1) 研究対象土壌を決定するための代表的地点の放射性Cs含量(Bq/kg)の調査。

(2) 汚染土壌中の放射性セシウムの主要吸着対象の粘土鉱物組成のX線回折による分析と対象土壌粘土鉱物組成の解析。

(3) 篩別法、遠心分離法、沈降法を用い、汚染土壌の粒径分画を行い、放射性セシウムの粒度別土壌物質への分布の解明。(3)篩別法、遠心分離法、沈降法を用い、汚染土壌の粒径分画を行い、放射性セシウムの粒度別土壌物質への分布の解明。

(4) 各種有機酸とこれにKおよびNH₄等の陽イオンを含有させた溶離液による洗浄効果を、ガラス繊維ろ紙を敷いた桐山ルートに線量を測定した汚染土試料を50-100g程度入れ、ペリスタポンプを用い、点滴(不飽和状態)で300-500ml洗浄後、約30による通風乾燥後、線量を測定する不飽和洗浄法と、ショーレンベルガー法による汚染土壌10g、洗浄液100-300mlの飽和洗浄法による効果の検討。

上記の各検討の総合的な結果から、外形60X40X20cmのプラスチック製容器に飯館村小宮の水田土壌から採取した約8000Bq/kg(以下)の試料を10cmの深さに入れ、(1)容量比10倍の0.3Mシュウ酸アンモニウム+0.1%KCl溶液による不飽和洗浄と、飽和懸濁濾過法による大型容器を使用した除去につき検討した。

放射線量の測定は、キャンベラ製Ge検出器およびマルチチャンネルアナライザーにより、2000秒の処理前後土壌試料の137Csのカウント数を計測し、既知濃度のスタンダード試料の同高位容器、ブランク容器の線量からBq/kgを算出し計測データとした。除去率は処理前後のBq/kg数の減少率により示した。

4. 研究成果

(1) 研究対象土壌の137Csの含量(Bq/kg)の調査と研究対象土壌の選定

研究対象土壌は、移動が可能な8000Bq/kgを少し下回るが望ましい。研究開始にあたり、福島県各地の地域と土壌タイプを考慮し5地点の試料を少量採取し測定した。移動基準を超える試料があったが、粒径分布ごとの試料分画中の濃度分布測定や一般抽出試験終了後、直ちに採取地点に埋設した。

研究対象土壌として飯館村明神岳褐色森林土(以下IMBF)、飯館村小宮灰色低地土(以下IKGL)、飯館村佐須灰色低地土(以下ISGL)、郡山市褐色低地土(KBL)、矢吹町黒ボク土(YAN)を採取し、137Csの線量および物理分画により、粘土、シルト、細砂、粗砂に分画し、それぞれの137Csの線量の分布を測定した。結

果を第1表に示した。

表に示されるように、ゲルマニウム (Ge) 検出器による ^{137}Cs の測定値は含有率ではなく、確率的な崩壊により生ずる線量を測定しているため最大値、最小値の格差や標準偏差値が高く、本研究のような処理前後の数値

第1表 研究対象土壌の ^{137}Cs 線量測定値

試料名	^{137}Cs 測定値(Bq/kg)				測定数
	平均値	最大値	最小値	標準偏差	
IBF	18450	20336	16612	1038	10
IKGL	8393	9210	7703	453	19
ISGL	784	956	646	104	5
KBL	1093	1495	947	186	6
YAN	340	414	248	67	7

を比較し、その効果を判断するには、長時間の測定時間をとることが望ましい。しかし、測定器使用の制限や研究効率から一定のせいやくがあることはご理解ねがいたい。

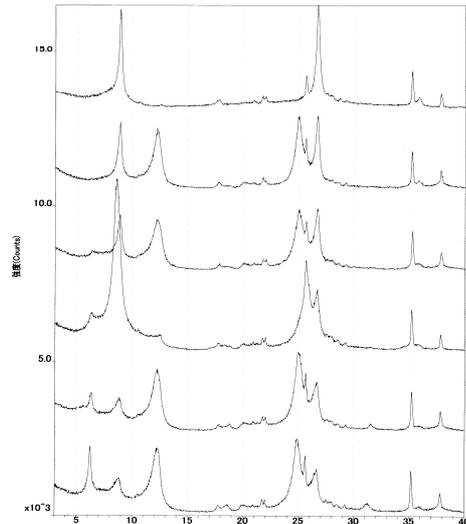
IMBF は平均値が 18000Bq/kg と極めて高い値を示し、通常保管には適さないので、粒径画分ごとの ^{137}Cs の分布分析、粘土鉱物組成等全体研究に関連する事項の分析のために少量を二重の金属容器に保管したが、処理後ただちに現地に返却処分した。

IKGL も平均値は 8400Bq/kg を示し、保管上の課題もあるが、8000Bq/kg を下回る測定値もあり、二重の金属容器に保管し、除去の降下を判定するに適する濃度であるとの判断から主たる研究試料に使用した。ISGL は表層除染後の下層土であり線量が低く、他2つの試料とともに必要に応じ、一部を除去効果の試料として使用した。

(2) 対象土壌の粘土鉱物組成の検討。放射性 Cs は Illite や Vermiculite と特異的に強く吸着する性質があることが知られており、洗浄法の効果に影響があると考えられるので、代表的試料に付き、X線回折を選択溶解法により、結晶性粘土鉱物と Allophane の定量を行った。

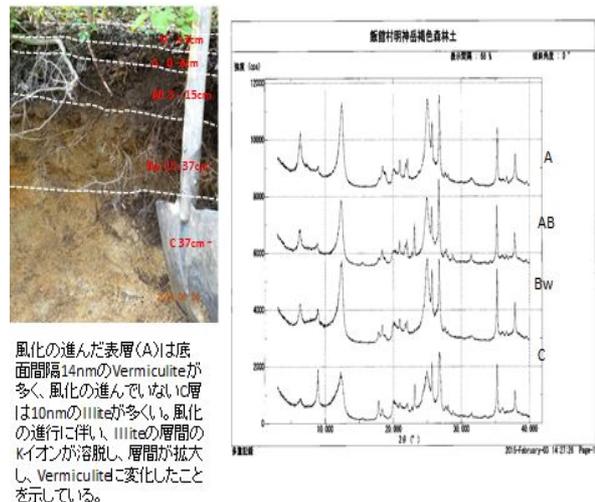
第1図に飯館村小宮灰色低地土のX線回折図を示した。図中の回折線は下部から Mg 飽和处理、Mg 飽和・エチレングリコール処理、Mg 飽和・ヒドラジン処理、K 飽和处理、K 飽和・300 加熱処理、K 飽和・550 加熱処理である。Mg 飽和試料の 1.4、1.0、0.7nm 付近の回折線や各処理の回折線に移動等から、本試料には結晶性粘土鉱物として Vermiculite, Illite, Kaolinite が主要粘土鉱物で、微量の Chlorite を含有することが明らかになった。また、比較的少量の長石や石英の微細粒子を含有することも明らかになった。阿武隈山系の土壌には、Cs を特異吸着する Vermiculite が優越するタイプ、Illite が優

越するタイプと両者がほぼ同程度に含有するタイプが見られる。この要因は阿武隈山系は花崗岩からなり、これに含まれる黒雲母が風化作用により Illite へと変貌後、更なる風化作用により層間の K イオンが離脱し Vermiculite へ変質するプロセスが存在することが明らかになっている。



第1図 IKGL 粘土画分の X 線回折

この変化過程を飯館村明神岳下部緩斜面の褐色森林土の強い風化を受けていない下層土から表層に向かい、1.0 nm の Illite の回折線が低下し、これと相反するように 1.4 nm の Vermiculite の回折線が増大する現象を第2図にしめした。

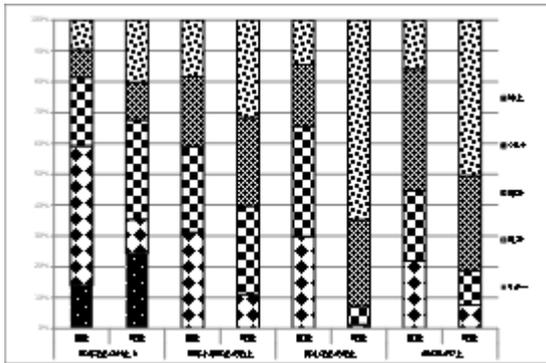


第2図 明神岳断面の X 線回折図

(3) 放射性 Cs の粒度別土壌物質への吸着特性の解明。

放射性 Cs が土壌を構成する粘土、シルト、細砂、粗砂や腐朽有機物 (リター) とどのような割合で吸着しているについて、線量の高いところでは大きな粒子画分にも多量に吸着されていることが報告されており不明な点が多いので、研究対象土壌を篩別法、遠心

法、沈降法等で分画しのそれぞれの画分の137Csの線量分布を測定した。結果を第3図に示した。



第3図 粒径画分と137Csの線量分布
下から粗砂(2-0.2mm) 細砂(0.2 0.02), シルト(0.02 0.002), 粘土(0.002mm(2μm)以下)画分で、累積柱状グラフの左側が粒径分布、右側が137CsのBq/kgの分布を示している。左端は飯館村明神岳褐色森林土(1BF)の表層で未耕地のためリターを含有するが、他地点は耕地であるために含有しない。リターは主に粗砂画分から分離した。ISGLのデータは省略してある。8000Bq/kg以上含有するIBF, IKGLには粗砂、細砂の粒径の大きな画分にも127Cs含量が高い。1000Bq/kg以下のKBL, YANは粘土画分の137Cs量が重量分布に比し極めて高く、粘土画分に50%以上附着していることを示している。すなわち線量が高い土壤では、粗粒画分まで高い割合で137Csを含有しているが、低い土壤では粘土画分に多く附着していることを示している。陽イオン類が粘土画分との結合力が強いことを考えると、低濃度土壤からの化学的除去は困難であることが想定される。

(4) 各種有機酸類による洗浄による除去率
1) 飽和超音波洗浄法による各種溶離剤溶液の効果判定

IKGLを試料として、濃度0.3Mのクエン酸(Cit)、クエン酸アンモニウム(CiAN)、シュウ酸(Ox)、シュウ酸アンモニウム(OxAN)、ピロリン酸ナトリウム(PyNa)、酒石酸(Tar)等の各溶液を用い、固液比30で抽出濾過し、処理前後の除去率や溶液の取り扱いの難易、経済性等を検討した。結果を第2表に示した。

第2表 各種溶離液の除去率等の比較

試薬	除去率	扱い難易度	経済性
CiAN	10.2		
Cit	2.6		
OxAN	9.4		
Ox	1.2		
PyNa	-3.3	×アルカリ性	
Tar	1.9		

他に多く試料を用い比較試験を行ったが、ク

エン酸アンモニウムとシュウ酸アンモニウムの除去率が総じて高い傾向が認められたのでこれらに対象に洗浄法と溶離液の改良を検討した。ただし、分子量から同濃度の溶離液を作成する場合、シュウ酸アンモニウムが最も経済的であった。

除染実施現地で点滴による簡易な洗浄法の開発が重要な目的であったので、桐山ルートに60g以上の試料を入れ、0.3Mシュウ酸アンモニウム溶液による点滴(不飽和)洗浄による検討を行った。除去率が極めて低かったため、同試料を用いて連続3回の洗浄を行ったところ、高線量土壤で約20%の除去率を得た。結果を第3表に示した。

第3表 シュウ酸アンモニウム溶液による点滴(不飽和)洗浄法(1:30)による除去率(2連平均値)

試料名	洗浄前測定値		1回洗浄後測定値			
	試料重量	Bq/kg	試料重量	Bq/kg	除去率%	
IBF	52.5	18975.6	59.5	18701.1	1.4	
IKGL	78.1	9238.0	66.2	10257.8	-11.0	
KBL	111.4	1003.6	107.9	984.2	1.9	
YAN	80.4	394.0	78.4	313.5	20.4	
		2回洗浄後測定値		3回洗浄後測定値(1試料)		
	試料重量	Bq/kg	除去率%	試料重量	Bq/kg	除去率%
IBF	59.5	18528.9	12.4	63.6	14835.4	21.8
IKGL	71.9	8940.4	3.2	73.9	7460.9	19.2
KBL	108.1	815.6	18.7	101.4	981.7	2.2
YAN	74.3	320.7	18.6	60.3	399.5	-1.4

0.3Mシュウ酸アンモニウム溶液の点滴による不飽和洗浄法では多量の溶離液が必要で除去率も低い結果となった。その後、Bach法やガラスカラムに試料を充填するショーレンベルグの装置を用い、飽和洗浄法で種々の溶離液の改良を検討した。その結果、低レベルではあるが最大の除去率が得られた0.3Mシュウ酸アンモニウム+0.1%KCl溶液を用い、第4図に示した、ろ布を敷いた約35リットルのプラスチック容器に約10cmの深さに約8000Bq/kgの飯館村小宮灰色低地土(粒径組成:粘土;28.9%,シルト;27.7%,細砂;19.8%,粗砂;23.6%それぞれの画分における137Csの分布割合、粘土;61.7%,シルト;30.6%,細砂;7.0%,粗砂;0.6%)約20gを入れ、点滴(不飽和)洗浄法で洗浄効果を検討した。

容積比1:10の溶離液を洗浄後、洗浄効果を検討するため、上層2.5cmと下層2.5cmを1回目処理後、2回目処理後に採取し測定したところ、それぞれの除去率は第1回目、上層2.5cm:2.4%、下2.5cm:-17.6%、第2回目、上層2.5cm:20.2%、下2.5cm:-12.8%、と上層部は除去されるが、下層では上層より流下した137Csが再吸着され濃縮される現象が見られ相対としては洗浄効果を上げるには、極めて多量の溶離液を流下させないと除去効果は得られないことが判明した。そこで、除去率を高めるため洗浄法を断念し、固液比1:10で攪拌、濾過法で効果を検討した。

第4表 各種溶離液による除去率の検討結果

溶離液	除去率	分析回数
0.5M ホウ酸 + 1M エチレングリコール + NH ₄ ⁺ (pH 7.0) 1:30	10.6	2
0.5Mクエン酸アンモニウム Bach 法 1:30	19.6	3
0.5Mクエン酸アンモニウム + 0.1%KCl 洗浄法 1:10	13.7	2
0.5Mクエン酸アンモニウム + 0.1%KCl 洗浄法 1:20	13.4	2
0.5Mクエン酸アンモニウム + 0.1%KCl 洗浄法 1:30	13.5	2
0.3M シュウ酸アンモニウム + 0.1%KCl 1:10	13.1	2
0.3M シュウ酸アンモニウム + 0.1%KCl 1:20	13.9	2
0.3M シュウ酸アンモニウム + 0.1%KCl 1:30	25.4	2



第4図 溶離洗浄装置

その結果、洗浄法とは逆に、表層部で線量が高く、下層部で低い現象が認められた。この原因は攪拌後の粒径の大きさに伴う沈降速度が影響し、下層に粒子の粗い粗砂画分が、表層に向かい粒子の細かい粘土画分が沈降・堆積するからと判断される。

第5表 137Cs の深さ別線量と除去率
供試土壌中約 8,000Bq/kg

	試料位置	Bq/kg	除去率%
1回目	0-1 cm	9333	-22.6
	1-2 cm	5790	23.9
	2-3 cm	4797	37.0
	3-4 cm	3478	54.3
	4-5 cm	3301	56.6
2回目	0-1 cm	11562	-51.9
	1-2 cm	6646	12.7
	2-3 cm	5490	27.9
	3-4 cm	8676	-14.0
	4-5 cm	5008	34.2
3回目	0-1 cm	10600	-39.2
	1-2 cm	8362	-9.8
	2-3 cm	6174	18.9
	3-4 cm	5980	21.4
	4-5 cm	5045	33.7

土壌に降下した放射性 Cs は難溶性の粒子態の存在のほか、硫酸塩としての形態が報告されている。本研究において、高濃度汚染土壌では、粗砂、細砂画分にも含有量が多いが、荷電量の多い粘土画分の含有率が極めて高いことが明らかになり、その多くが静電吸着的なイオン結合態で存在することが想定される。しかし、常温でのイオン交換的な溶離は最大で 25%程度と極めて困難であるとの結果となった。粘土画分のみで同様の検討を行うと溶離率はさらに低いことが結果から想定される。この原因は Cs の物理・化学的性質が反映されていると考えられ、イオン価数が 1 価で粒径の大きさ他の陽イオンに比較し大きく、水和層が極めて薄いことが、陰荷電を持つ粘土鉱物などの土壌物質と水和層を介せず直接的に接触し、極めて強い結合をすることによると考えられる。

本研究は、自然界に存在する有機酸で洗浄されたポドソルの漂泊層中の Vermiculite が有機酸による洗脱作用によりほとんど交換性陽イオンを層間に持たないばかりでなく、層間に強く吸着する水和アルミニウムイオンまでも洗脱する現象を放射性 Cs の除去に利用することが可能であるのではないかとこの発想から開始したが、Cs は水和アルミニウムより強固に粘土鉱物に吸着していることが明らかになった。本研究の対照実験として、95 ± 5 に加熱したシュウ酸やシュウ酸アンモニウム併用では最大で 75%程度まで除去率を上げることが可能である。この方法では、Cs と特異吸着性のある Vermiculite と Illite が溶解することから、高い溶離率が得られるが、現実の除去法としては課題が多い。

本研究を通し、常温での化学的除染は効率が低いことが示されたが、汚染土壌を溶離液と懸濁・沈降処理を行うと、表層は粘土画分が多いので全体よりも高い濃度の堆積物が占められるが、沈殿層の下部は本来的に濃度の低い比較的粗い粒子の沈殿物が堆積するほか、これらの画分の有する陰荷電は吸引力が弱いと考えられることからこれらに付着した Cs は比較的容易にイオン交換的に溶離できる可能性を示している。

現場技術として、排土処理された現地土壌を溶離液と攪拌・分散させ、ろ布でろ過し、沈殿物の表層は高濃度汚染土壌として保管管理するが、下層の低濃度部分は土壌改良後圃場で再利用することも検討できるのではないかと考えられる。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

1. 竹迫 紘「汚染度の異なる土壌の粒子画分中 Cs137 濃度の特徴と熱シュウ酸による画分別溶離率及び粘土鉱物組成の変化」日本土壌肥料学会 2014 年全国大会 2014/9/11 東京農工大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹迫 紘 (Takesako Hiroshi)
明治大学・農学部・教授

研究者番号：20206905

(2)研究分担者

小澤 聖 (Ozawa Kiyoshi)
明治大学・農学部・教授
研究者番号：40360391

藤原 俊六郎 (FUJIWARA Shunrokuro)
明治大学・農学部・教授
研究者番号：80575473

(3)連携研究者

()

研究者番号：