

多様なセシウム汚染廃棄物の中間・最終処分 安全評価のための機関連携による多角的研究

受託者 国立大学法人北海道大学
 研究代表者 小崎 完 大学院工学研究院（エネルギー環境システム部門）
 再委託先 独立行政法人日本原子力研究開発機構、国立大学法人九州大学、国立大学法人筑波大学
 研究開発期間 平成24年度～26年度

1. 研究開発の背景とねらい

福島第一原子力発電所の事故によって環境に放出された放射性Csの除染を行い、環境修復を図ることは、国家的・社会的に極めて重要で緊急性の高い課題である。一方で、広域での除染活動は大量のCs汚染廃棄物をもたらす。このCs汚染廃棄物は、有機物や水分を多量に含むものもある等、性状が多様であり、従来の処分研究が対象としていた廃棄物とは大きく異なることから、これらを安全かつ合理的に中間貯蔵あるいは最終処分するためには、科学的基盤を新たな視点から構築する必要がある。

そこで本研究では、福島において現地調査を実施し、自然環境中の放射性Csの移行形態ならびに分布状況の経時変化を把握するとともに、廃棄体の性状に関する知見、ならびに土壌中の水及びガスの移行挙動に関する基礎データを収集する。また、現地で採取した環境試料を用いた室内実験を行うことで、Csの土壌への収脱着挙動に及ぼす鉱物種及び有機物の影響を評価し、それらの挙動を分子動力学法によって解析することでCs-鉱物-有機物3元系での微視的な反応機構の解明を目指す。さらに、微生物体内へのCsの取込・固定化機構、及び根圏内生細菌による植物へのCs吸収促進機構を明らかにする。以上の結果から、中間貯蔵あるいは最終処分時のCsの収脱着挙動及び廃棄体の安定性、廃棄体から環境中に再度放出され得るCsの動態、土壌中のCsの移行機構の検討を行い、Cs汚染廃棄物の中間貯蔵及び最終処分の現実的な安全評価に不可欠な基礎データならびに知見を提供することを目的とする。

2. 研究開発成果

2. 1 現地調査

福島第一原子力発電所事故後に環境中に放出された ^{137}Cs の安全評価のための基礎データとして土壌中の水及びガスの移行挙動の調査を行った。環境中の ^{137}Cs の地下水への移行を評価するため、新鮮落ち葉(以下、落ち葉)およびリターから溶出する ^{137}Cs の環境動態分析を行った。落ち葉の溶出液中の ^{137}Cs の分画試験と化学形態を測定したところ、 ^{137}Cs は陽イオン交換態の化学形態であることが明らかになった。リターからの ^{137}Cs 溶出率は0.1%以下と低濃度であったが溶出液中の ^{137}Cs も陽イオン交換態の化学形態であった。一方、落ち葉-汚染土壌-非汚染土壌を充填した連続カラム（カラム内径: 20mmΦ, 落ち葉:4cm, 汚染土壌:4cm, 非汚染土壌: 13cm）溶出試験を行ったところ、溶出液中の ^{137}Cs は検出限界以下であり、有機物を多く含む水中でも ^{137}Cs は土壌中に捕捉された。このことから、有機物による鉱物の吸着サイトの阻害より ^{137}Cs の鉱物への取り込みのほうが優勢であったと考えられる。水を介した ^{137}Cs の移行挙動として、福島県内の地下水・湧水中の ^{137}Cs の高感度分析を行った。地下水・湧水を採取した帯水層は、 ^{137}Cs がファインパーティクルおよび溶存態として土中水と共に移動するのであれ

ば、土中水の浸透速度を考慮すると到達可能な深さであるが、地下水・湧水ともに検出限界(0.008Bq/kg)以下であり、土中水とともに移動していないことが示唆された。自然降雨条件下の土中水の鉛直下方の浸透速度より¹³⁷Csの移動速度はるかに遅延していると考えられる。このことより多量の有機物を含む落ち葉やリターおよび不飽和層に降下した土壌中の¹³⁷Csは不飽和層から地下水面に達しないものと考えられる。

土壌中のガスの移行を評価するため、天然放射性気体であるラドン(²²²Rn)を土壌空気の動きをとらえるためのトレーサーとして利用した。福島大学構内の温帯混合樹林中で²²²Rnに加え、地温、地圧、土壌水分等のモニタリングを2013年8月以来継続してきた。異なる土壌深度で観測された²²²Rn放射能濃度は、いずれ

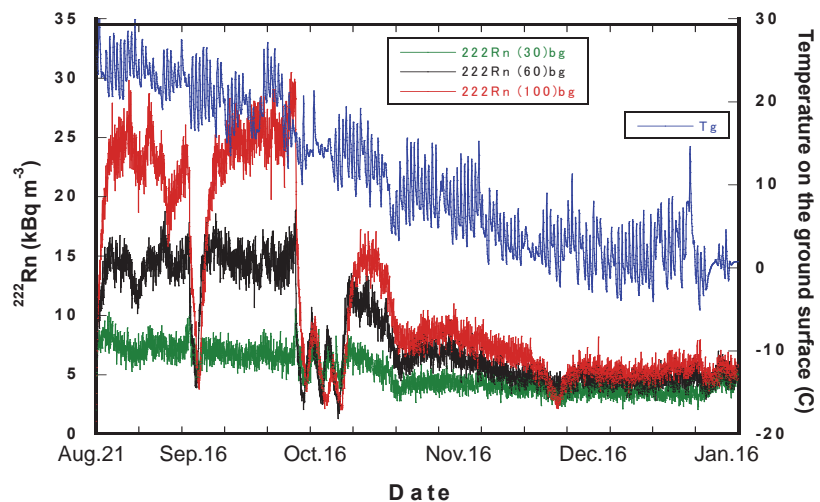


図1 土壌ラドン(²²²Rn)放射能濃度および気温の時系列(2014年8月21日-2015年2月15日)

も気象・土壌パラメータに応答した(図1)。得られた結果から、土壌空気中の²²²Rnの拡散過程を考察した。2014年8月からは、土壌表層におけるガンマ線スペクトル測定を開始した。土壌表層の¹³⁷Cs変化と土壌空気(水分)の動きに関してデータ解析を行っている。

2.2 土壌中Csの収脱着挙動への有機物影響調査

土壌中Csの収脱着挙動への有機物影響に関しては、鉱物影響、有機物影響、分子動力学計算の3つのアプローチから検討した。鉱物に関する調査は、福島第一原発から北西方向に延伸した高濃度汚染地域において採取した民家敷地土壌、田・畑土壌、森林土壌、津波堆積物の表層土(〜3cm)16試料を対象として行った。鉱物組成は粉末X線回折(XRD)を用いて全岩不定方位試料、水簾(<1μm)定方位試料、水簾定方位エチレングリコール処理、水簾定方位加熱処理(100°C 5 min, 200°C 1 h, 650°C 5 min)で測定した。また、連続化学抽出を行い、土壌の放射性Csに対して水溶性、イオン交換性、炭酸塩結合種、酸化物結合種、有機物結合種および不溶性に分画してCsの存在状態割合を測定した。全試料の主要鉱物相は、石英、長石、14Å相(パーミキュライト、スメクタイト、緑泥石、)であり、カオリナイト、ギブサイト、10Å相(イライト、白雲母、金雲母)、沸石、輝石が多く存在する土壌も存在した(図2)。

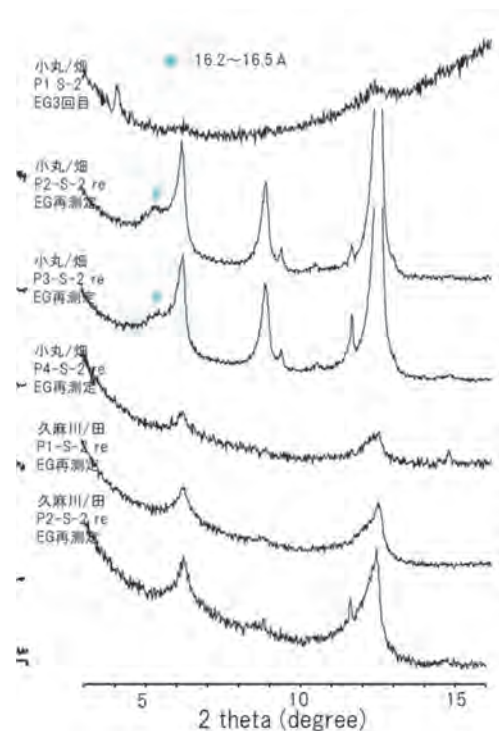


図2 X線回折(XRD)による鉱物組成

水簾定方位試料(<1μm)において14Å相、10Å相が最も優勢な鉱物相であった。連続化学

抽出後の γ 測定から 90% 近い Cs が残渣の不溶性画分に含まれた。粘土鉱物相が微量の試料でも同様の傾向が見られ、土壤に微量に含まれるサブミクロンサイズの 14 Å 鉱物相がセシウム保持に十分な吸着サイトを持っており Cs 保持に重要な役割を果たしていることが分かる。また、連続化学抽出で分けられたすべての画分（水溶性を除く）において各放射能と画分前の全土壤放射能の間に正の相関関係が見られた。これらの結果は、化学組成、鉱物組成、全放射能に依存せずに主要な Cs 保持媒体である 14 Å 鉱物相が一定の割合で Cs と結合することを意味するとともに、他の化学形態は全放射能に依存して寄与が変化することを示している。また、河川流量の多い時に上流から運ばれてきた土壤堆積物も同様の鉱物相と Cs 保持形態を示し、その顕微解析からフレイドエッジサイトの存在を確認した(図 3)。



図 3 フレイドエッジサイト

高濃度汚染地域で津波の影響を受けた土壤(①)と受けていない土壤(②)2種類を採取し、 K^+ イオンを用いて事故由来の放射性 Cs 及び安定同位体 Cs の脱離を行った(図 4)。土壤①については、脱離イオンの低濃度域では安定同位体の分配係数 K_d 値が高く、脱離イオン濃度の上昇に伴って減少する傾向を示した。また、放射性同位体 Cs と安定同位体 Cs の K_d 値は脱離イオン濃度が 0.2 mol/L 程度で一致した。一方、土壤②では、放射性 Cs の K_d 値は土壤①と同程度であったが、安定同位体 Cs の K_d 値が 10^2 倍程度高くなった。土壤①、②の有機物含有量、放射性 Cs 濃度は同程度であったが、津波の影響の有無が異なっており、安定同位体 Cs の濃度は土壤②の方が土壤①よりも 10^2 程度大きかった。放射性 Cs 及び安定同位体 Cs の挙動の違いが、津波による土壤の攪乱や塩水浸入などに起因しているのかを現在調査中である。

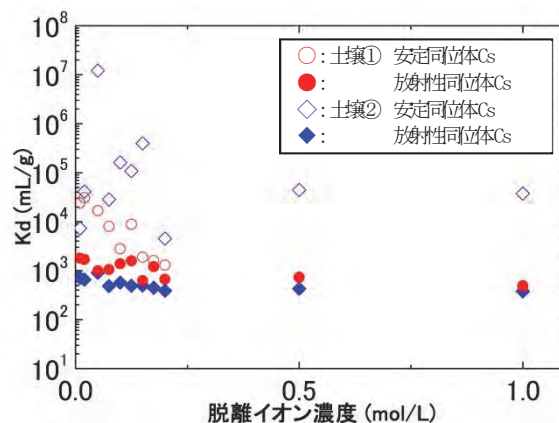


図 4 K^+ イオンによる脱離

分子動力学計算では、2:1 層状ケイ酸塩であり高い構造電荷 ($\sigma_o = 1.0$) を持つマイカを用いて鉱物エッジでの錯形成サイトを明らかにし、錯形成に与える pH の影響について検討した。まず、Cs を導入しない K-マイカのみで力場を確認し、エッジ部分の構造のシミュレーションを行った結果、K-マイカ層間の高い構造電荷により、エッジ部分の八面体シート中の Al が三方両すい型や四面体の配位構造などに歪められること、また Al が三方両すい型に変形するのに伴い Si-四面体の反転が起こることがわかった。pH=pK_a 及び pH>>pK_a の条件で Cs の吸着シミュレーションを行ったところ、エッジでの吸着サイトはエッジ面の 3 つの空孔であり、K-マイカエッジでの Cs 吸着シミュレーションは構造電荷を持たない層状ケイ酸塩であるパイロフィライトエッジでのシミュレーション結果と一致したが、K-マイカの方がエッジ部分の粘土構造の歪みが大きく、また Cs⁺ と層間に存在する K⁺ の間に吸着サイトに対する競合が見られた。

2. 3 Cs の収脱着挙動に及ぼす微生物影響調査

微生物影響に関しては、酵母及び根圏に生息する内生細菌について調査を行った。放射性 Cs

の移行への微生物の活性の影響を酵母を用いて調べた。特に酵母の活性の有無による影響の違い、及び鉱物存在下での取り込みについて検討した。その結果、微生物の活性がある状態でのCs取り込み量は休眠状態よりも大きかった。酵母細胞表面にはカルボキシル基などの官能基が存在する。したがって、酵母の活性がある場合には細胞表面への吸着と細胞内への取り込みにより濃集すると考えられる。さらに、培地中に鉱物を添加することにより取り込み量の減少が見られた。取り込み量は鉱物種により異なり、ゼオライトやバーミキュライトの添加による減少が顕著であった。これらの結果から、酵母へのCsの濃集は、活性条件下では細胞内への取り込み、及び鉱物との競合による濃集機構であることが分かった。現在、土壌カラムを用いてCs移行への微生物の影響を調べる試験を実施している。

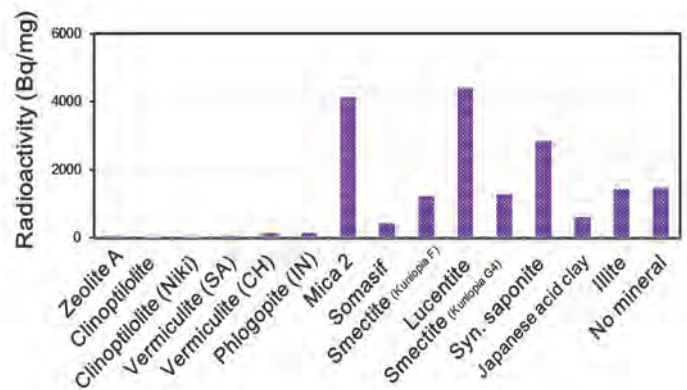


図5 Radioactivity in yeast cells after culturing in the YPD Broth medium containing $^{137}\text{CsCl}$ and each mineral. Niki: Niki cho, Hokkaido, SA: South Africa, CH: China.

放射性Cs濃度が高い植物種であるコシアブラの根に生息する内生細菌に関する研究では、内生細菌の産生物が土壌の不動態放射性Csを溶脱させることで、本植物における放射性Csの吸収促進に関与している可能性を明らかにした。放射性Csの高濃度吸収が確認されたコシアブラ根から分離した内生細菌463株を活性試験に供したところ、24.0%の株にFeとAlとの錯体形成活性が確認された。放射性Csは土壌の粘土鉱物に強く吸着していることが知られているが、内生細菌の産生するFe、Alと錯体形成する化合物は粘土鉱物を破壊し放射性Csを溶脱する可能性が示唆された。実際、特に高い活性を示した4株の産生物を用いて高濃度放射性Csを含む土壌（有機物分解後の土壌）からの放射性Cs溶脱を分析した結果、2株の産生物において対照区と比べ14%~20%の放射性Cs溶脱が確認された(図6)。コシアブラは、Mnを超蓄積する植物種であり、特殊な元素吸収機構を有する可能性が示唆されている。内生細菌産生物のMnとの錯体形成活性を試験するとともに、コシアブラ代謝産物のFe、Al、Mnとの錯体形成活性を試験することで、植物・内生細菌産生物の両面から放射性Cs吸収機構を解明する予定である。

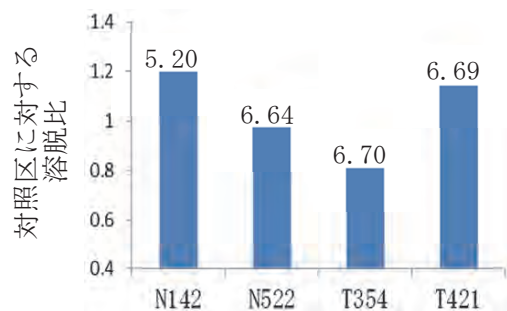


図6 内生細菌産生物による土壌からの放射性Cs溶脱。対照区（培養液のみ）の放射性Cs溶脱量は0.78 Bq/mLであり、この値を1として比を算出した。バーの数値は各菌株の培養濾液のpHを示す。対照区のpHは6.77であった。

3. 今後の展望

今後は、サブテーマごとに上記に挙げた課題に取り組み、土壌中の水及びガスの移行、土壌中の鉱物・有機物及び微生物がCsの移行挙動に与える影響について明らかにする。さらに、それぞれの成果を統合し、除染廃棄物からなる廃棄体のソースタームを検討する際の配慮事項としてまとめる予定である。