- 課題名 5ZB-1203 担体固定化吸着剤を用いた環境中からの小規模分散型セシウム回収プロセ スの実用化
- 課題代表者名 迫田 章義 (東京大学生産技術研究所 迫田研究室)
- 研究実施期間 平成24~25年度
- 累計予算額 117,000千円(うち25年度52,650千円) 予算額は、間接経費を含む。
- 本研究のキー 放射性セシウム、汚染土壌、プルシアンブルー、吸着 ワード

研究体制

- (1) 土壌からのセシウム回収(東京大学)
- (2) 枝葉・樹皮などからのセシウムの脱離・脱着(石巻専修大学)
- (3)福島県内各地の環境試料の収集と分析(福島大学)

研究協力機関

飯舘村役場

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

福島第一原子力発電所における未曾有の事故以降、放射性物質による環境汚染が深刻な問題となっている。 なかでも半減期が長いセシウム137(¹³⁷Cs)を水や土壌から除くことが最重要課題である。現在の土壌除染事業 の最大の問題点は、膨大な量の汚染土壌の移動と保管であり、このことが、地元住民の早期帰村の実現を不 透明にしているとも思われる。現行の政府による除染事業だけではなく、「汚染土壌を集積しない」「専門家でな い地域住民などによる自らの除染が可能」な、小規模分散型の除染プロセスも必要であると思われる。

2. 研究開発目的

低コストで専門家の立ち会い不要な小規模分散型土壌除染システムの構築を行う。このプロセスの開発において特に重要となる以下の要素技術3点の最適化・スケールアップを行う(ベンチスケールにおける実験条件の 改良や、1000L-土壌/日 規模のプロトタイプ装置による除染試験)ことで本プロセスの実用化を目指す。 要素技術1: 汚染土壌からの低環境負荷なセシウムの脱離⇒農地に還元しても差し支えない成分(肥料など) の添加と加温によって放射性セシウムを抽出する

要素技術2:扱いやすく安定した繊維状セシウム吸着材の開発⇒共存イオンとの競合吸着を含めて検討する 要素技術3:吸着剤からのセシウムの脱着・回収する手法の有用性を検討する

3.研究開発の方法

(1)土壤からのセシウム回収(東京大学生産技術研究所)

(1)-A【プロトタイプ装置による汚染土壌からの放射性セシウムの除去・回収】(迫田研担当分)

本研究のプロセスでは、まず放射性セシウムで汚染された土壌からセシウムを抽出し、放射能濃度を大幅に 低減することを目標として掲げた。土壌の除染の場合、既往の研究では環境負荷が大きい、スケールアップが難 しいと等の問題がある。そこで本研究では、除染困難な土壌にも対応可能で、尚且つマイルドな処理条件で十 分にスケールアップが可能な土壌セシウム抽出プロセスを開発することとする。試料は福島県内の畑または田ん ぼの土壌を扱い、放射能濃度測定にはγ線測定器であるNaI(TI)検出器(ATOMTEX, RKG-AT1320A)を用い た。

土壌セシウムの抽出実験

24年度は、添加する肥料の種類など基本的な実験条件の精査・除染率の最適化を行い、25年度は放射性セシウムを含む汚染水(土壌抽出液)の繰り返し利用、等のプロセス改良の有用性を検証した。

土壌抽出液からの放射性セシウム回収実験

上述の土壌セシウム抽出実験で回収した土壌抽出液にプルシアンブルー固定化吸着剤(PB布)を投入、吸着 剤の投入時間と投入量の最適化を行った。

プロトタイプ除染装置による除染試験(スケールアップ)

本研究プロジェクトでは、100~200kgスケールの土壌除染を想定したプロトタイプ装置を設計・製作し、福島県 飯舘村の飯舘クリアセンターに設置した。ベンチスケールの実験で最適化した放射性セシウム抽出条件をプロト タイプ装置に適用することで、本研究の土壌除染プロセスの実用性を検討した。

(1)-B【放射性セシウム除染布の開発】(石井研担当)

開発プロセスは以下の3段階の技術の組合せとなる。

1)¹³⁷Csの環境中物質、特に土壌から水溶液への脱着・脱離

天然土壌には約2ppm程度の安定セシウムが含まれ、1万Bq/kgの汚染土壌であっても¹³⁷Csはその50万分の1程度である。環境負荷の小さな化学的処理法により、セシウムを脱着・脱離させる。

2)水溶液から担体固定化セシウム吸着剤への吸着分離・回収

セシウム吸着剤であるプルシアンブルー(PB)を繊維上に直接析出させた吸着材を用いることで、水溶液中のセシウムの回分式吸着分離を行う。

3) 当該吸着材からの脱着・濃縮

当吸着材の酸等によるカラム脱着により高濃度に濃縮された¹³⁷Cs水溶液を回収する。 これらを組合せたプロセスを早期に試作し、プロセス全体の最適化を図りつつ各要素技術のブラッシュアップを 行った。

(1)-C【草木灰からの放射性セシウム回収】(工藤研担当)

植物体サンプルとして、①スギナ、②下草(葉は卵形で輪生)、③下草(カヤツリグサ科植物)、④降雨時に小 川になる溝にあった落ち葉、⑤茅を、福島県飯舘村のまでいな家周辺(N 37°40′43″、E 140°44′4″)にて 採取した。サンプルの灰化は、一般的な家庭用焼却炉による燃焼、もしくは実験用の電気炉(福島大学佐藤研 究室所有)によって行った。灰から除染布へのセシウム移行については、灰約10gを水にけん濁させ、これに酢 酸もしくは硝酸で酸性にして、このけん濁液を所定の温度・時間処理し、けん濁液をろ過したろ液にPB布を浸す か、もしくは、けん濁液に直接PB布を浸すことでセシウムの移行を試みた。その後、布や灰の残渣、ろ液などの 線量を測定した。

(1) - D【PBの分子構造の分析と最適化】(立間研担当)

本プロジェクトでは、除染用のセシウムイオン吸着剤としてプルシアンブルーを用いている。プルシアンブルーは、 その酸化還元状態によって色や諸性質が変化することが知られている。プルシアンブルー(PB)を還元したプル シアンホワイト(PW)は、単位格子中の負電荷を中和するため対カチオンを取り込まなければならないので、カチ オンであるセシウム吸着に適した環境である可能性がある。一方、プルシアンブルーを酸化したプルシアンイエロ ー(PY)は、単位格子の正電荷のため、カチオンであるセシウムイオンを取り込みにくい可能性が考えられる。よ って、プルシアンブルーの酸化還元状態が変化すると、プルシアンブルーへのセシウムイオンの吸着能が変化す ると予測される。

ここでは板谷らの報告(K. Itaya *et al., Appl. Phys.,* **1982**, 53, 804)などを参考にして酸化インジウム-スズ(ITO) 透明電極にプルシアンブルーを固定化し、酸化還元状態を電気化学的に制御したプルシアンブルーのセシウム イオン吸着特性を調べた。

(1)-E【除染土壤を用いた植物栽培】(迫田研担当)

本研究プロジェクトで開発した土壌セシウム回収プロセスで除染した土壌を使って農業生産の再開が可能で あるかを検証する為、除染土壌を用いた植物栽培試験を行った。

植物栽培の前に、除染土壌を用いた発芽試験を行った。ここでは、除染前の土壌(52000Bq/kg)に(1)-Aで記述した除染プロセスを適用し、放射能濃度を低減した土壌を除染土壌とした。ここでは、除染前の土壌と除染土 壌の2種類を湿らせたうえで植物の播種を行い、発芽の有無を確認した。 栽培試験では5種類の植物(稲、ソルガム、菜の花、はつか大根、そば)の生育を試みた。ここでは、除染前の 土壌、除染後土壌および除染後土壌と市販園芸土壌の混合土壌(1:1)の3種類の土壌を用いて各植物の成 長および植物への放射線吸収量の比較を行った。

(2) 枝葉・樹皮などからのセシウムの脱離・脱着(石巻専修大学)

原発事故の影響で放射能降下物を受けた阿武隈高地の飯舘村を主なる対象として調査を行った.放射能測 定は原発事故後2年目と3年目の樹木落ち葉、河床付着物、里山山林の斜面表層土壌および表層下土壌と平 水時河川水である.また2013年10月台風26号に伴う大雨で出水した源流域河川と沢および渓流を対象に出水 時の濁水を採取し、濁水中放射能測定も行った.試料放射能測定結果を根拠に、4つのシナリオで大雨出水時 に里山山林や田畠牧野から源流域水系へと運び込まれ、下流へ運ばれていく放射能輸送量を評価した.

(3)福島県内各地の環境試料の収集と分析(福島大学)

本業務の主題である小規模分散型の除染技術の開発と実用化、土壌除染のための処理条件の検討、プロト タイプ装置を用いた実証試験で使用する土壌選定のため放射性核種に汚染された土壌の採取と土壌中の放射 性セシウム濃度測定を行った。

(3-A) 福島大学構内ならびに福島市渡利地区の土壌試料の採取と分析

平成24年度は、土壌試料の採取法の検討ならびに放射性セシウムの沈着状況を確認することを目的とし福島 大学構内、福島市渡利地区において土壌の採取を行った。(A)福島大学共生システム理工学類共通棟裏の土 手において、鉛直方向に試料を採取し深さ方向の放射性セシウム分布状況の調査を行った。表層から深さ 10cmまでを2cm間隔で土壌を表層から削り取り試料(5試料)とした。(B)共生システム理工学類共通棟入り口、 (C)福島大学西口近く、(D)福島大学溜池近く、大学構内3地点では、表層土壌から深さ5cmを深度限度とし土 壌の採取を行った。

大学敷地外の土壌試料として、福島市内において空間線量率の高い地域である(E)福島市渡利地区の畑で 土壌の採取を行った。福島市渡利地区では、手動式土壌試料採取器を用い鉛直方向の土壌採取(Core試料) と表層土壌(表層から深さ5cm)の採取を行った。Core試料は、表層から深さ5cmまでを5mm間隔で切断分取し、 鉛直深さ方向における土壌試料としてそれぞれの層(10試料)の放射性セシウム濃度測定を行った。

(3-B) 飯舘村土壌試料の採取と分析

飯舘村での土壌試料は、村役場との除染装置設置に関する話し合いの中で採取可能な地点の紹介と地権者 の了承を得て土壌の採取を行った。採取地点は、飯舘村飯樋地区の水田、飯舘村深谷地区の水田である。土 壌は、深さ5cmまでを許容深度として表層から深さ5cmの土壌を採取し、土壌中の放射性セシウム濃度の測定 を行った。2地点の土壌は、平成24年度における除染処理条件の検討ならびに除染装置による実証試験で使 用している。平成25年度から深谷地区水田土壌を除染実証試験ならびに除染処理条件の検討に用いる主要な 土壌試料とする方針となった。平成25年度は、深谷地区水田において放射性セシウムの鉛直方向の分布調査 を行った。手動式土壌試料採取器を用い鉛直方向の土壌を採取(Core試料)、採取土壌の表層から深さ10cm までを5mm間隔で剪断分取し、放射性セシウム濃度の測定を行った。これら土壌層に本プロジェクトで行ってい る除染処理法を適用し鉛直方向の土壌に対する除染効果をみた。

本プロジェクトでは、除染処理後土壌を採取場所である農地に戻し、中間貯蔵施設に保管する土壌の減量化 や農業生産への利用を考えている。除染処理後土壌を農地に戻した状況を再現し、基礎データを得るため深谷 地区水田において鉛直方向分布調査試料とは別に採取したCore試料を用いて実験を行った。除染後土壌還 元実験として、Core試料の表層-5cmまでの土壌の除染を行い、除染後の土壌を5cm以下の下層土壌と混合し、 放射性セシウム濃度、電気伝導率(EC)、pHの変化を観察した。下層土壌として本実験では、5cm-10cm、 5cm-15cmの2条件を設定した。

(3-C) NaI(TI)検出器の性能特性

放射性セシウムの濃度測定に使用しているNaI(TI)検出器の測定特性を取ることを目的とし、放射性セシウム 濃度既知試料を用い、それぞれのマリネリ容器における試料規定量(1L:1000g、0.5L:500g、0.1L:100g)よりも 少ない条件で測定を行い放射性セシウム濃度の測定値が試料重量によってどの様に変化するのか確認を行っ た(平成24年度)。平成25年度は、土壌量(試料量)の少ない状況下における測定値の過大評価を補正するた め補正式の作成を試みた。補正式は、平成24年度報告した測定値から作成した。補正式による補正値の精度 確認のため飯舘村深谷地区水田土壌を任意の試料量で測定し、装置から出力された放射性セシウム濃度を補 正式で補正を行い、この補正した放射性セシウム濃度とマリネリ容器に規定量入れ測定した値との比較を行った。また、補正式を使用しないで装置から出力された濃度との比較も合わせて行った。最後に、マリネリ容器の 規定量よりも試料を多くした状態で測定を行い、測定値がどの様な傾向を示すのかについても確認を行った。

4. 結果及び考察

(1) 土壤からのセシウム回収(東京大学生産技術研究所)

(1)-A【プロトタイプ装置による汚染土壤からの放射性セシウムの除去・回収】

土壌セシウム抽出条件の最適化

土壌を肥料水溶液中で加熱することで土壌に吸着した放射性セシウムの抽出を試みた。抽出に肥料成分を 使う理由は、肥料溶液に含まれるカリウムイオンやアンモニウムイオンなどの一価のイオンが土壌に吸着したセ シウムイオンの脱離を促進するためである。ここでは環境負荷を抑えるため、一般的な無機肥料を採用、そこに 土壌を投入して加熱撹拌することでセシウムの抽出分離を行った。

セシウムの抽出量は肥料の性質に加え、肥料溶液のpHによっても大幅に変化することが判明した。肥料と酸の種類による土壌セシウム抽出量を比較したところ、リン酸1カリウムと硝酸を組み合わせた場合に最もセシウムの抽出が促進されることが明らかになった(図1、図2)。更には抽出時の肥料濃度、抽出時間・温度といった実験条件を精査して、土壌セシウム抽出条件を最適化した結果、飯舘村深谷地区の水田土壌に対して約60~70%の除染率を示した。この結果は放射能濃度の高い微粒子の回収除去を行わなかった場合であり、プロトタイプ試験装置を使った除染試験では微粒子除去を併用することで、最大で約90%の除染率を達成した(後述)。

また、土壌セシウム抽出で発生する汚染水(土壌抽出液)は肥料濃度とpHを再調整することによって再び土 壌セシウム抽出に利用することができる。ラボスケールでは5回の土壌セシウム抽出を5回繰返しても土壌除染 率はほとんど低下しないことを確認できた。



図1 種々の酸によるセシウム抽出量の比較 図2 種々の肥料による除染率の比較

土壌抽出液からの放射性セシウム回収実験

次に、土壌から脱離させた放射性セシウムを含む土壌抽出液から、プルシアンブルー固定化吸着剤(PB布) を用いてセシウムを回収・濃縮する手法の最適化を検討した。PB布は夾雑物を大量に含む土壌抽出液からで あっても容易に、かつ選択的にセシウムを吸着回収できるが、プルシアンブルーのセシウム吸着は平衡に到達す るのに非常に長い時間がかかった(土壌抽出液からのセシウム吸着の場合1週間~2週間以上)。従って、実際 のセシウム吸着剤(PB布)の運用では平衡状態の理想的な吸着量ではなく、吸着速度を考慮した非平衡の吸 着状態を想定する必要があることが分かった。



図3 吸着剤投入量当たりの土壌抽出液の放射能濃度変化

実際の運用を想定し、6時間のPB布吸着で放射能がどれだけ低減できるかを比較した(図3)。PB布の分割は PB布の投入量が大きい場合にPB布の分割が有用であることが分かる。逆にPB布の投入量が小さい場合、PB 布は分割せずそのまま投入した方が最終的な土壌抽出液の放射能濃度は低減できる(除染率が高い)ことが 明らかになった。これは、Freundlich型の吸着等温線を持つ吸着剤の特徴によるものと考えられる。実際の土壌 セシウム抽出プロセスで発生する土壌抽出液の放射能濃度は約1000~4000Bq/kgであり、これを廃棄可能な濃 度にまで低減する場合、PB布2分割・または3分割する方がより効率よく放射性セシウムが回収可能であると言 える。

プロトタイプ除染装置による除染試験(スケールアップ)

ここまで、ビーカーサイズ試験によって土壌中の放射性セシウム回収方法の最適化を行った。これらの知見を 踏まえて、本研究の除染技術の実用化に向けたスケールに設計されたプロトタイプ装置での除染試験の結果の ー例を示す(図4)。プロトタイプ装置では3回まで土壌セシウム抽出を繰返した結果、プロトタイプ試験規模(汚 染土壌100kg)であっても除染率がほとんど低下しないことを確認した。また、土壌からセシウムを脱離させた後、 土壌抽出液と一緒に放射能濃度が高い粘土分を回収する手法によって除染率90%を達成した。



図4 プロトタイプ装置の除染試験結果(25年度)(土壌抽出液の繰返し利用)

また、1バッチ当たりの土壌処理量を最大化するため、土壌と肥料溶液の固液比の検討も行った。図4での固 液比は1:10であるが、1:5でもほぼ同程度の除染率(86%)をプロトタイプ試験装置(汚染土壌200kg)で達成し た。さらに、発生した土壌抽出液(約850L)に対してPB布(60m²、約5kg)を2等分して3時間ずつ、計6時間の吸着 によって土壌抽出液中の放射性セシウムの約92%を回収、135Bq/kgまで放射能濃度を低減できた。これはプロ トタイプ装置試験の中で最も高い回収率であり、PB布の分割投入の有用性が確認された。

(1)-B【放射性セシウム除染布の開発】

プルシアンブルー(PB)固定布の同定

再生セルロース繊維で作製したPB固定布と粉末PBの拡散反射スペクトルを図5に示す。粉末PBでは、750 nm付近にFe²⁺→Fe³⁺の電荷移動に帰属されるPB特有の吸収帯が観測される。PB固定布でも同様の吸収帯が確認されたことから、PBが繊維上で合成されていることが明らかとなった。

PBを固定化した繊維の電界放出走査電子顕微鏡(SEM)画像を図6aに示す。未処理の繊維(図6b)の表面が 平滑なのに対し、PBを固定化した繊維では、繊維表面に数100 nm程度の付着物がみられた。





図6、(a)PBを固定化した繊維と、(b)未処理 の繊維のSEM画像(5000倍)

吸着能・化学的安定性の評価

- 新たに開発したPB固定布を検証し、以下の通り、十分な能力を持つことを実証した。
- 1) 非放射性セシウムイオンを用いて、PB固定布の吸着能を評価した(図7)。ここで、セシウムイオン濃度は、 ICP-MSにより評価した。吸着能を示すK_aは1×10⁵[mL/g]と非常に高い値を示した。この値は、他の陽イオ ンが存在しない場合、10Lの水に10µgのセシウムイオンが溶けている場合、その99パーセント以上を10グラ ムのPB固定布で回収できることを示している。また、布1枚(60×40センチメートル、18グラム)で最大2.5ミリ グラムのセシウムイオン(セシウム137なら80億ベクレル)を吸着できることが示され、十分な吸着能を有する ことが明らかとなった。

吸着能評価(蒸留水)



図7、PB固定布の吸着能評価

(1)-C【草木灰からの放射性セシウム回収】

植物の灰化前後の線量変化に関して、以下のことが分かった。1) 茅のセシウムは全量が表皮吸収されたもので、この植物には土中のセシウムの吸収能はない、2) 下草(カヤツリグサ科) は、2012年末でも有意な線量が 測定されたが、含まれていた放射性セシウムが土からの吸収によるものか、地表からの表面を介した移動による ものかは不明である、3) 枯死したものでも樹皮は高線量であり、これに対して2012年12月の落葉は比較的低線 量であった。

灰からPB布への放射性セシウムの移行に関しては、吸着条件の検討などにより最高で70%近くまでの除染 率を得たが、それ以上の除染は難しいことが分かった。その理由のひとつとして、燃焼できずに炭化した部分に セシウムが取り込まれて脱着しないためであることが確認された。なお、けん濁液をろ過せずに直接PB布を共存 させたほうが除染には効果的であると分かった。

ファイトレメディエーションを意図した生育植物体サンプルの採取と測定については、調査範囲では除染に資するセシウム吸収量を示す植物は見出されなかった。ただし、降雨時に小川になる溝にあった落ち葉の線量は他のサンプルよりも一桁上の値が観察され、そのような場所にある落葉を集めて一箇所に集中させることで、大仕掛けの装置を要しない除染の一方法となると期待される。

(1)-D【PBの分子構造の分析と最適化】

ITO上に一定電流を通電すると、ITO電極上にPBが析出して電極表面が青色に着色した。SEMを用いて観察 すると、ITO表面全体に層状にPBが析出していた。PB膜の酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリーにより確 認したところ、安定なサイクリックボルタモグラムが得られた。開回路電位は+0.8 V vs. SHEであった。+0.4 V vs. SHEより負の電位域では、PBが還元されてPWに変化し、膜は青色から淡青色に変化した。一方、+1.1 V vs. SHEより正の電位域では、PBは酸化されてBGに変化し、膜は青色から淡い緑青色に変化した。

PB膜のセシウム吸着特性を測定し、吸着平衡に達した時のPBへのセシウム吸着量を縦軸に、溶液中に残留したセシウム濃度を横軸にプロットした。そのプロットからセシウムのPBと溶液間の分配係数を求めると、pH 5.7では8.7 × 10⁵ mL/g-PBとなった。

次に、吸着平衡に達したPB(吸着量36 mg/g-PB)に一定の電位を一時間印加し、印加前後の溶液中におけるセシウムイオン濃度の変化をICP-MSにより測定した。PBを+0.4 V vs. SHEで還元しても、セシウムイオンの放出や取り込みはほとんど起こらなかった。一方、+1.3 Vで酸化すると、セシウムイオンがほぼすべて放出された。したがって、PBによるセシウムイオンの吸着回収に際しては、PBがあまり酸化されないように注意する必要があると結論できる。

(1) ーE【除染土壤を用いた植物栽培】

<u>発芽試験結果</u>

福島県飯舘村深谷地区の水田土壌に本研究プロジェクトで開発した除染プロセスを適用した「除染土壌」と、 プロセスを適用する前の「除染前土壌」で比較を行った。除染前土壌ではソルガム、菜の花ともに発芽が確認さ れたのに対して、除染土壌では2種類とも発芽は確認できなかった。

これは除染処理のよって除染土壌のEC(電気伝導性)が高くなったことが問題であると考え、除染土壌を水洗 浄したところ、洗浄によってECとpHが除染前土壌に近い値になっていることが確認された。この洗浄済み除染土 壌で再度発芽試験をおこなったところ、ソルガム・菜の花ともに発芽が確認できた。以上の結果より、除染土壌の ECを下げる対策が植物生育には必要であると考えられる。

栽培試験結果

栽培試験では「除染土壌」と「除染前土壌」の2種類に加えて、「除染土壌と市販土壌の混合物(1:1)」も使用した。

まず除染土壌100%で生育した場合、成長したのはソルガムとそばの2種類であった。稲は他2種の土壌に比べて生育不良であり、菜の花・はつか大根に関しては成長が確認できなかった。その一方で、除染前土壌+市販土壌(1:1)では5種類すべての植物が順調に生育した。除染前土壌100%と比較しても問題なく成長していると考えられる。この結果から、植物栽培ができる土壌と除染土壌を混合することによって植物は生育可能であると言える。以上より、除染土壌を用いた植物生育には、除染土壌の洗浄(ECの調整)および土壌の撹拌が重要であることが明らかになった。

(2) 枝葉・樹皮などからのセシウムの脱離・脱着(石巻専修大学)

放射能の高い地区で、後背地の山林や里山から放射能移動はどういった経路で起こるかを検討した.枝葉・樹皮等に付着または結合したセシウム等の放射能は、事故直後の早い期間は降雨で樹幹を伝わり地面 へ流れることが、多くの測定結果等から推されている.

H25年度には、山林や里山などの斜面土壌から、降雨時に山林や里山斜面から沢を伝わり源流へ運ばれる放射能の評価を行った.また最終的に川によって運ばれる放射能の蓄積サイトとして河床付着物現地試料の測定を行った.河川河床付着物現地試料対象は二つで、礫付着物と、ヨシなど水棲植物冠水部の草体付着付着物および沈木表面付着物で、いずれもシルト状微細濁質が付着した.

H25年度の検出放射能の全てはセシウム134, セシウム137だった.これらは、河川水中に溶存状態で運ばれる訳で無い.セシウム輸送形態は微細な濁質付着によって運ばれていた.水生植物検出放射能は、測定後に水生植物をよく水洗いすることで検出下限以下となる.これは付着濁質が放射能要因だったことを示す. 河川を移動する放射能は、田畠や山林、里山など広大な面積に広がる放射能が微細濁質等粒子状の状態で水系を通し運ばれていく状況が明らかだった.

ことに里山山林にストックされている放射能移動が大きかったのは、大雨出水時であった.出水に含まれる 濁水は里山山林土壌表層を浸食し、土壌表層の高含有放射能を下流へと運ぶ現実が示された.

大雨降雨を含む現地調査を基に、3つのシナリオでいわき市を除く浜通り(阿武隈山地の分水嶺を境に東 側=太平洋側)の山林や田畠から運ばれる放射能輸送量を試算した.

試算結果は、100mm程度の大雨1回で数兆Bqを超えるCsが阿武隈山地から川に流れ出す可能性を示すレベルとなった。

(3)福島県内各地の環境試料の収集と分析(福島大学)

(3-A) 福島大学構内ならびに福島市渡利地区の土壌試料の採取と分析

(A)福島大学共生システム理工学類共通棟裏の土手で採取した土壌(鉛直方向分布調査)の放射性セシウム濃度は、表層から2cmまでの土壌の放射性セシウム濃度が12114±17776 Bq/kgと高く、表層から深くなるにつれて放射性セシウムの濃度が低くなる傾向(4-6cmの土壌:676±110 Bq/kg)を示し、これまで国内で報告されているデータと同じ傾向を示した。福島大学構内で採取した土壌の放射性セシウム濃度は、(B)共通棟入り口土壌:19480±2901Bq/kg、(C)大学西口土壌:12165±1808Bq/kg、(D)福島大学溜池近く:19590±2915 Bq/kgという高い値を示した。福島市渡利地区の畑で採取した、Core試料では、0-5mm:12100±1850Bq/kg、45-50mm:1691±257Bq/kgの濃度を示した。福島大学構内での調査同様、深くなるにつれて放射性セシウム濃度が低くなる傾向を示した。表層土壌から深さ5cmを深度限度とし採取した土壌の放射性セシウム濃度は、

14872±2242Bq/kgであった。表層から深さ5cmの条件で採取した福島大学構内、福島市渡利地区の土壌は、 全て1万Bq/kgを超える高い放射性セシウム濃度を示した。また、休耕農地等、土壌の撹拌が行われていない地 点においては、表層の土壌に放射性セシウムが存在している事が改めて確認された。

(3-B) 飯舘村土壌試料の採取と分析

飯 舘 村 飯 樋 地 区、深谷 地 区 で採 取した水田 土 壌 の 放 射 性 セシウム 濃 度 は、それ ぞれ 飯 樋:25210±3766Bq/kg、深谷:44527±6625Bq/kgの値を示した。福島大学構内、福島市 渡利地区で採取した土壌よりも高い値であることが確認された。除染実証試験における除染条件の検討、除染装置を用いた実証試験で用いられる土壌試料は、飯 舘 村深谷地区水田土壌を主に用いる方針となった。

鉛直方向における放射性セシウム分布調査(表層から深さ10cm、5mm間隔で剪断分取)によって表層から深 さ5cmの土壌中に放射性セシウムの多くが存在(本実験では97%)していることを確認した。この結果については、 福島大学土壌、福島市渡利地区土壌と同様の傾向を示した。鉛直方向の分布調査で得られた深谷地区水田 土壌の表層から深さ5cmまでの土壌(5mm間隔、合計10試料)の除染処理の結果、除染率の平均は53.8%であ った。今回行った除染処理では微粒子も含んだ状態での処理のため除染率が低いと考えられる。除染率が低い ことを受け再度除染処理を行い、除染率を求めたところ、60%から70%程度であり除染率の平均は67%であっ た。2回目の除染処理により土壌中放射性セシウム濃度は、除染処理1回目よりも低くなっており2回目の除染 処理も効果があったと言える。除染手法による土壌の形態の変化やメカニズム等不明な点が多く、除染のメカニ ズム解明が今後必要である。

除染処理後土壌を農地に戻すことを再現した実験では、表層から5cmまでの土壌を1試料として放射性セシウム濃度の測定を行った。縦1m×横1mの狭い範囲内で採取した試料にも関わらず放射性セシウム濃度にばらつ きが観られ、一般環境において放射性セシウムの分布が不均一であることを改めて認識させられる結果であった。 これら土壌の除染処理の結果、除染率は50%程度を示し深谷地区水田鉛直方向調査土壌の除染処理におけ る除染処理1回の除染率と同程度であった。また、今回の処理において除染率が80%と高い効果を示す土壌が ある一方で、除染ができなかった除染率0%の土壌も存在した。このような差は、何によって起因しているのか現 時点では不明である。除染処理後土壌と下層土壌を混合し、電気伝導率、pHの測定を行った。土壌中のECに ついて農作物生育の参考値である200~500 µS/cmに着目すると、5-15cmの土壌と除染処理後土壌を混合し た場合、混合土壌のECが範囲内に収まるという結果が得られた。pHについても、全ての地点の除染処理後土 壌においてpH=3程度であったものが4.7~4.9の値に推移している事が確認された。この結果から、深さ15cmある いはそれよりも深い土壌と混合を行う事で、農作物の生産に適した条件に近づけることが出来るということが確 認された。本実験により除染処理後土壌を農地に戻した状況を再現し、放射性セシウム濃度、EC、pHの変化に ついての基礎データが得られた。

(3-C) NaI(TI)検出器の性能特性

各マリネリ容器の規定量から試料を少なくした状態で測定した結果、ATOMTEX社製のNaI(TI)検出器 RKG-AT1320Aでは、解析、出力される放射性セシウム濃度(Bq/kg)の値は高くなる傾向を示し、測定値が過大 評価されていることが判明した(平成24年度)。平成25年度は、各マリネリ容器(1L、0.5L、0.1L)の規定重量まで 試料を入れた状態での測定値を基準値とし、試料重量を少なくした状態での放射性セシウム濃度測定値がどれ だけ過大評価されているかを濃度倍率として求め補正式の作成を行った。作成した補正式を用い補正した結果、 規定量を入れた測定結果との誤差は、マリネリ容器1Lで5.1~10.1%、0.5Lで5.8~31.9%、0.1Lで2.8~25.8%の誤 差となった。補正をかけない場合の誤差は、マリネリ容器1Lで5.1~50.1%、0.5Lで8.7~92.5%、0.1Lで8.7~95.3% であることから試料量の少ない状態の測定値を補正式で補正することで誤差を小さくすることができるという結果 が得られた。試料量が規定量に満たない状態での測定において濃度誤差を小さくすることが可能となった。次に、 各マリネリ容器で規定試料量よりも試料が多い状態で測定を行い、装置から出力される濃度の変化について確 認行った所、全てのマリネリ容器において、測定値が低く出力される傾向を示した。プロジェクトの進捗状況を受 け、増設された検出器についても試料量による測定値の変動の確認を行った所、同様の傾向を示したことから ATOMTEX社製のNaI(TI)検出器RKG-AT1320Aの共通する特性であることが判った。

福島県内の企業、自治体でも使用しているNaI(TI)検出器(ATOMTEX, RKG-AT1320A)の特性を調査し、その 特性影響を軽減するための検討を行い、本装置による測定精度向上に繋がる有益な知見が得られ、今後の 線放射性核種測定に有益な情報を示した。

(1)科学的意義

平成24年度は汚染土壌から放射セシウムを脱離・抽出する手法をベンチスケールにて確立した。効率的なセ シウム脱離に重要な肥料・酸の種類、加熱温度などの条件を精査した。また、実用規模を想定したプロトタイプ 除染装置を設計・試作し、土壌50kg規模の除染試験に成功した。平成25年度には小規模分散型の土壌除染 技術の実用化に向け、要素技術の更なる大幅な改良を成し遂げた。土壌抽出液の繰返し利用やセシウム吸着 剤の使用方法の改善によって、土壌中の放射性セシウム回収プロセスのコスト・環境負荷を大幅に低減できる ことを明らかにした。更にプロトタイプ装置による100-200kg-土壌スケールの除染試験を行い、小規模分散型除 染プロセスを想定した実用性の高い試験データが得られた。また、本プロジェクトで開発したセシウム除染布に固 定化されているプルシアンブルー(PB)の様態を分析し、除染布の更なる改良に成功した。そして、除染プロセス で処理した土壌に未処理の土壌を混合することによって、良好な植物生育が可能であることを5種類の植物栽 培試験で明らかにした。

(2)環境政策への貢献

く行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

〇小規模分散型セシウム回収プロセスの確立

除染困難な水田土壌等に適用可能な土壌セシウム回収プロセスを確立した。本プロセスでは約100Lの土壌に 対して500Lの肥料溶液を使用してセシウムを溶離させる。次に、除染困難な土壌微細粒子(10L以下)を分離し て、残りの90L以上は除染土壌として農地に還元する。放射性セシウムを含む肥料溶液にはPB固定布(20L)を 投入してセシウムを吸着回収、その後布を焼却し微量の灰とすることで更なる減容化が可能である。全体として、 汚染土壌100Lにプロセスを適用すると、90Lの除染土壌を還元、10Lの土壌微細粒子は分離して貯蔵/資源化、 セシウムを回収したPB固定布は焼却して微量の灰として貯蔵、肥料溶液は繰返し利用が可能であり、最終的に は元の汚染土壌から10倍以上、放射性物質減容化が可能であると分かった。

〇安価で丈夫なPB固定布の量産工程を確立

布状の材料は、roll-to-roll方式による加工が可能であるためライン生産に向いていることを利用し、PB固定 布の量産工程を確立した。PBとなじみやすい不織布を用いることで、生産ライン上でも、PBが不織布へ固定化さ れた(図8、図9)。量産化されたPB固定布の特徴は、以下の通りである。

- 1)手作業で丁寧に試作した除染布と同程度のセシウムイオン回収能力を有する。
- 2)2種類の原料溶液へ不織布を順次浸すだけの簡便な生産方法である。
- 3)得られた吸着材は軽くて丈夫であり、PBが脱落しにくい。
- 4) 切断も容易で、様々な大きさ・形にしやすい。
- 5) 従来品に比べ低コスト化が見込まれる。

PB固定布はシート状、ロール状など多様な形態に加工でき、水、土壌、下水汚泥、焼却灰などの除染への活用が期待される。



図8、量産型PB固定布



* 繊維表面電子顕微鏡写真 (5000倍)

PBは繊維表面に固定化

図9、PBを固定化した不織布(右)と未処 理の不織布(下)のSEM画像

〇化学的安定性の改善

フェロシアン物イオン([Fe(CN)₆]⁴⁻)とFe³⁺から構成されるPB(Feフェロシアニド)は化学的酸化に比較的弱いた め、化学的安定性の向上が必要である。そこで、[Fe(CN)₆]⁴⁻と対になる金属イオンを変えたプルシアンブルー類 縁体(PBA)を布上で合成し、PBA固定布を新規に作製した。PB固定布と比較して、PBA固定布では、同程度の 吸着能を有しながら、化学的安定性の向上に成功した(図10)。PBA固定布の量産工程も確立している(図11)。





図11、量産型PBA固定布

図10、PBA固定布のセシウム吸着等温線

〇草木灰からの放射性セシウム回収

ろ過などの煩雑な操作なしで灰のけん濁液に直接PB布を浸す方法の有効性が認められ、他にも応用が可能 と考えられる。降雨時の流水に混じって高地から低地へとセシウムが移動することを防ぐのに、上流の山間部で 流路にあたる場所に意図的に、流失しにくいような形態で枯死植物を存在させ、それに吸着させることはひとつ の可能な選択肢であろうと考える。

〇放射能物質の移動形態

本研究報告では里山・山林や田畠・牧野を発生に大雨時の濁水で運ばれる放射能が、(阿武隈高地の限定 地域対象と限定しても)1回の大雨で数兆ベクレルを超えることを述べている. また、広域な範囲に降下した 放射能の移動は最終的に沿岸・海で、受けての考え方次第で『海が最終処分場』となる.

この事実は、沿岸生態系や、水産業、漁業関連の人々にとても重い事実になる.調査継続による確認も大切であろう.しかし何より対策を講じる速さが地元住民には必要になる.大雨時に起こる深刻で重大なこのイベントを抑止する策は、河口域へ大きな微細濁質抑留システムの構築が極めて有効となろう.

6. 研究成果の主な発表状況

(1)誌上発表

<論文(査読あり)>

Tetsu Tatsuma, Yoshinori Kuroiwa, Kazuyuki Ishii, Kazuaki Kudo, and Akiyoshi Sakoda, "Uptake and Electrochemical Ejection of Cesium Ion by a Prussian Blue-Modified Electrode" Chemistry Letters, 印刷中.

<その他誌上発表(査読なし)>

1)「低コストな放射性セシウム除染布の開発」石井和之、小尾匡司、赤川賢吾、藤井隆夫、藤田洋崇、高橋勇 介、黒岩善徳、市原孝之、榎本恭子、立間徹、工藤一秋、迫田章義 配管技術, vol.55, 1-4 (2013)

 2) "ITO電極に固定化したプルシアンブルーのセシウム吸着特性" 技術職員等による技術報告集(東京大学駒場), Vol. 9, 13-18 (2013).

(2)口頭発表(学会等)

PBAST6, NTUH International Convention Center, Taipei, May 20-23, 2012

1) Kazuyuki Ishii, Hirotaka Fujita, Masashi Obi, Kazuaki Kudo, Tetsu Tatsuma, Takao Fujii and Akiyoshi Sakoda*

A Challenge to the Removal of Radioactive Cesium Deposited in the Environment By Using Fiber-supported Prussian Blue

日本吸着学会(産業技術総合研究所 つくばセンター中央、2012年11月14日~15日)

- 2) 〇藤田洋崇、藤井隆夫、小尾匡司、石井和之、迫田章義(東大生研) プルシアンブルー担持繊維へのセシウムの吸脱着速度
- 3) 〇小尾匡司、石井和之、藤井隆夫、工藤一秋、立間 徹、迫田章義(東大生研) 環境中からの放射性セシウム除去を目指した繊維固定化金属フェロシアニドの開発

環境放射能除染学会 第2回研究発表会(船堀ホール、2013年6月5日~7日)

- 4) 迫田章義・石井和之・工藤一秋・立間徹・赤川賢吾・小尾匡司・藤田洋崇・藤井隆夫・黒岩義徳・高橋勇介(東京大学生産技術研究所)・佐藤理夫・島長義(福島大学共生システム理工学類) 小規模分散型セシウム回収プロセスの実用化
- 5) 佐藤理夫(福島大学共生システム理工学類) 福島の再生可能エネルギーを福島県民のために
- 6) 〇塩谷昌之・小磯将広・島長義・佐藤理夫(福島大学大学院共生システム理工学研究科) 放射性セシウムに汚染された牛ふん堆肥の安定処分

化学工学会 盛岡大会2013(3支部合同大会)(岩手大学人文社会科学部、2013年8月8日~9日)

- 7) 〇宮島 理紗(明治大理工)・藤田 洋崇・笹野 大海・藤井 隆夫・迫田 章義(東大生研) 低pH および高濃度カリウム存在下でのプルシアンブルーのセシウム吸着特性
- 環境科学会 2013年会(静岡県コンベンションアーツセンター「GRANSHiP」、2013年9月3日~4日) 企画シンポジウム「小規模分散型放射性セシウム回収プロセスの実用化に向けて」
- 8)①「環境省環境研究総合推進費『担体固定化吸着剤を用いた環境中からの小規模分散型セシウム回収 プロセスの実用化』の紹介」迫田章義(東大・生研)教授
- 9) ② 基調講演「福島第一原発事故から2 年経ってわかってきた環境中の放射能動態」中西友子(東大院・ 農)教授
- 10) ③ 基調講演「除染の現状」佐藤理夫(福島大・理工)教授
- ④「放射性セシウム除染布の開発」石井和之(東大・生研)教授
- 12) ⑤「プロトタイプ装置による汚染土壌からの放射性セシウムの除去・回収」高橋勇介(東大・生研)特任研 究員
- 13) ⑥「プルシアンブルーのセシウム吸着条件の検討」黒岩善徳(東大・生研)技術専門職員
- 14) ⑦「プルシアンブルーへのセシウムの吸着速度」藤田洋崇(東大・生研)助教
- 15) ⑧「福島県内の土壌中放射性セシウム濃度計測」島 長義(福島大・理工)特任研究員
- 16) ⑨「植物灰中放射性セシウムのPB 固定化布への移行」工藤一秋(東大・生研)教授
- 17) ⑩「除染土壌による植物栽培」小平史圭(福島大・理工)学生

第27回日本吸着学会研究発表会(千葉大学けやき会館、2013年11月21日~22日)

- 18) 〇藤田洋崇,宮島理紗,笹野大海,迫田章義(東大生研) 高濃度カリウム存在下でのプルシアンブルー粒子のセシウム吸着平衡・速度
- 19) 迫田章義,石井和之,工藤一秋,立間徹,赤川賢吾,小尾匡司,藤田洋崇,藤井隆夫,黒岩善徳,〇高 橋勇介(東大生研)島長義,佐藤理夫(福島大) プルシアンブルー添着布を用いた土壌中の放射性セシウム回収プロセス

第48回水環境学会年会(東北大学川内北キャンパス、2014年3月17~19日)

- 20) 〇迫田章義,石井和之,工藤一秋,立間 徹(東大生研) 担体固定化吸着剤を用いた環境中からの小規模分散型セシウム回収プロセスの開発 ~プルシアンブルー添着布を用いた土壌中の放射性セシウムの回収~
- 21) 〇藤井隆夫, 迫田章義(東大生研) コメヌカ炭化物の高機能特性に関する検討

7. 研究者略歴

課題代表者:迫田 章義 東京大学工学部卒業、工学博士、現在、東京大学生産技術研究所 教授

研究分担者

- 石井 和之 東京大学 生産技術研究所 教授
- 2) 工藤 一秋
 東京大学 生産技術研究所 教授
- 3) 立間 徹
 東京大学 生産技術研究所 教授
 4) 赤川 賢吾
- 東京大学 生産技術研究所 助教
- 5) 小尾 匡司 東京大学大学院 修士課程 学生
- 6) 黒岩 善徳 東京大学 生産技術研究所 技術専門職員
- 7) 藤田 洋崇 東京大学 生産技術研究所 助教
- 8)藤井隆夫 東京大学生産技術研究所技術専門員
- 9) 高橋 勇介
 東京大学 生産技術研究所 特任研究員
- 10) 高崎みつる
 東北大学大学院工学研究科終了、工学博士、石巻専修大学理工学部教授
 11) 佐藤理夫

東京大学大学院工学研究科終了、工学博士、福島大学 共生システム理工学部 教授

12)島 長義 福島大学 共生システム理工学部 特任研究員

5ZB-1203 担体固定化吸着剤を用いた環境中からの小規模分散型セシウム回収プロセスの実 用化

(1) 土壤からのセシウム回収

東京大学 生産技術研究所

物質・環境系部門	迫田研究室
11	石井研究室
11	工藤研究室
11	立間研究室

迫田章義・藤井隆夫・藤田洋崇・高橋勇介 石井和之・小尾匡司 工藤一秋 立間徹・黒岩善徳

平成24~25年度累計予算額:91,244千円

(うち、平成25年度予算額:40,024千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

福島県の各地域に存在する汚染土壌から放射性セシウムを脱離・回収する手法として、集落や農 地単位で実行可能な小規模分散型プロセスを提唱する。そのプロセスの要点は、低環境負荷な手法 で汚染土壌(特に、水田など農地の土壌)から放射性セシウムを脱離することと、新開発のセシウ ム吸着材によって脱離セシウムを回収・濃縮することである。

まず、汚染土壌からの放射性セシウム脱離法をベンチスケールで最適化した。水田土壌のような 粘土質の土は強固にセシウムを補足しているため単純な洗浄や加熱処理では脱離しにくい。そこで 我々はできる限り環境負荷の小さい手法として、農業にも使用される肥料溶液を加えて加熱撹拌す る手法を採用、添加する肥料・酸の種類等の条件を精査した。次にセシウム吸着剤について、我々 は布の繊維上に安定的にプルシアンブルーを担持することで、高選択性且つ扱いやすい繊維状セシ ウム吸着剤(PB布)を開発した。現地の雨どいの水にPB布を浸すことで放射能濃度を飲料水基準値 以下に抑える等、実際の液体汚染物に対して高い除染効果を発揮することを実証した。また、PB布 の量産体制を確立した。

これらの知見を踏まえた上で、福島県飯舘村にプロトタイプ試験装置を設計・試作し、1バッチ あたり汚染土壌100~200kg規模のセシウム回収試験を行った。前述の肥料溶液を用いたセシウム脱 離に加え、放射能濃度の高い粘土粒子を除去する手法を併用することで最大約90%の除染率を達成 した。セシウム脱離に用いた肥料溶液(土壌抽出液)は繰り返し再利用可能である。また競合イオ ンを大量に含む土壌抽出液に対しても、本研究のPB布は選択的にセシウムを回収できた。最終的に は、元の汚染土壌の10倍~100倍以上の放射性セシウムの濃縮・減容化が可能である。

最後に、除染土壌を用いた植物栽培試験を行った。土壌洗浄や、除染土壌と未処理土壌を混合し て使用することで通常の土壌と同等の植物生育能力が得られることを明らかにした。

[キーワード]

放射性セシウム、汚染土壌、プルシアンブルー、吸着

1. はじめに

福島第一原子力発電所における未曾有の事故以降、放射性物質による環境汚染が深刻な問題となっている。なかでも半減期が長いセシウム137(¹³⁷Cs)イオンを水や土壌から除くことが最重要課 題である。現在の土壌除染事業の最大の問題点は、膨大な量の汚染土壌の移動と保管であり、この ことが、地元住民の早期帰村の実現を不透明にしているとも思われる。現行の政府による除染事業 だけではなく、「汚染土壌を集積しない」「専門家でない地域住民などによる自らの除染が可能」 な、小規模分散型の除染プロセスも必要であると思われる。

2. 研究開発目的

低コストで専門家の立ち会い不要な小規模分散型土壌除染システムの構築を行う。このプロセスの 開発において特に重要となる以下の要素技術3点の最適化・スケールアップを行う(ベンチスケー ルにおける実験条件の改良や、1000L-土壌/日 規模のプロトタイプ装置による除染試験)ことで 本プロセスの実用化を目指す。

要素技術1: 汚染土壌からの低環境負荷なセシウムの脱離⇒農地に還元しても差し支えない成分 (肥料など)の添加と加温によって放射性セシウムを抽出する

要素技術2: 扱いやすく安定した繊維状セシウム吸着材の開発⇒共存イオンとの競合吸着を含め て検討する

要素技術3: 吸着剤からのセシウムの脱着・回収する手法の有用性を検討する

3. 研究開発方法

(1) - A 【プロトタイプ装置による汚染土壌からの放射性セシウムの除去・回収】

本研究のプロセスでは、まず放射性セシウムで汚染された土壌からセシウムを抽出し、放射能濃 度を大幅に低減することを目標として掲げた。土壌の除染の場合、既往の研究では酸処理や超臨界 水を用いたセシウム抽出法などが知られているが、前者は大量の排水が発生することやシュウ酸な どの強酸を使う為に環境負荷が大きく、除染した土壌を農地に戻すことが困難である。一方後者は 装置が複雑になり、大量の土壌を処理できるだけのスケールアップが難しいという問題がある。

また、一口に土壌といっても地域・環境によって様々な性質を有しており、一つの除染方法が汚 染地域全ての土壌に適用できるとは限らない。例えば、比較的粒子の粗い土壌に対しては、水洗だ けでも大幅な放射性セシウム濃度の低減が可能であるとされている一方、畑や田んぼの土壌のよう に粘土分(=直径2μm未満の微粒子)の割合が高い土に関しては除染が困難であり、酸や熱を加え た抽出を行っても十分な除染率を達成することが難しい。これは、土壌に含まれる粘土によって吸 着されたセシウムの脱離が困難であるためと言われている。

そこで本研究では、除染困難な土壌にも対応可能で、尚且つマイルドな処理条件で十分にスケー ルアップが可能な土壌セシウム抽出プロセスを開発することとする。試料は福島県内の畑または田 んぼの土壌を扱い、福島大学共生システム理工学部にて、または飯舘村までいな暮らし普及センタ ー(愛称:までいな家)のスペースをお借りして実験を行った。なお、放射能濃度測定にはγ線測 定器であるNaI(T1)検出器(ATOMTEX, RKG-AT1320A)を用い、ソフトウェア(ATOMTEX, ATMA)で解 析を行った。 土壌セシウムの抽出実験手順の概略(ベンチスケール)

- ・ ①汚染土壌に肥料水溶液(リン酸ーカリウム)を投入(土壌と溶液の固液比は1:10)
- ・ ②沸騰するまで加熱し、撹拌しながら2時間保温する
- ・ ③静置して土壌を沈降させ、上澄みの汚染水を回収して放射能濃度を測定する
- ・ ④沈降した土壌を洗浄し、乾燥してから放射能濃度を測定する

24年度は、上記の基本的な条件に対して実験条件の精査・除染率の最適化を行い、25年度は放射性 セシウムを含む汚染水(土壌抽出液)を使い回す、等のプロセス改良の有用性を検証した。

土壌抽出液からの放射性セシウム回収実験手順の概略(ベンチスケール)

- ・ ①上述の土壌セシウム抽出実験で回収した土壌抽出液にプルシアンブルー固定化吸着剤(PB布) を投入する。
- ・ ②PB布投入前後の放射能濃度を比較し、吸着剤の投入時間と投入量の最適化を行う。

また、同量の吸着剤でより効率的に放射性セシウムを回収するため、PB布の分割投入プロセスも併せて検討した。

アルカリ水溶液による使用済PB布のPB溶離実験手順の概略(ベンチスケール)

- ・ ①土壌抽出液のセシウム回収実験で使用したプルシアンブルー固定化吸着剤(PB布)を乾燥し、 放射能濃度を測定する
- ・ ②①の使用済PB布を水酸化ナトリウム水溶液に浸し、プルシアンブルーを溶離させることで放 射性セシウムをアルカリ溶離液として回収、その溶液と使用済PB布の放射能濃度を測定する

プロトタイプ除染装置による除染試験(スケールアップ)

本研究プロジェクトでは、100~200kgスケールの土壌除染を想定したプロトタイプ装置を設計・ 製作し、福島県飯舘村の飯舘クリアセンターに設置した(図(1)-A-1)。ここでは、ベンチスケー ルの実験で最適化した放射性セシウム抽出条件をプロトタイプ装置に適用することで、本研究の土 壌除染プロセスの実用性を検討した。

- プロトタイプ装置の役割は大きく分けて二つある。(図(1)-A-2)
- ・ 〈撹拌槽〉 本章で説明した抽出条件で土壌からのセシウムを脱離する。
- ・ 〈吸着槽〉 撹拌槽の土壌抽出で発生した汚染抽出液にプルシアンブルー (PB) 固定化吸着剤 を投入し、セシウムを選択的に除去する。(PB固定化吸着剤に関しては次章(1)-Bで詳細に説 明する)

前述のベンチスケールでの試験結果を踏まえ、今年度のプロトタイプ除染試験では、主に以下の3 点を検討した。

- ・ 除染試験1バッチ当たりの汚染土壌処理量の最大化(固液比の最適化)
- ・ 土壌抽出液の繰返し利用によるコスト・環境負荷の最小化
- ・ 土壌抽出液からの放射性セシウム回収方法の最適化(PB布の分割投入)



図(1)-A-1 除染プロトタイプ装置の外観(飯舘クリアセンター)



図(1)-A-2 プロトタイプ装置の概略図

(1) - B【放射性セシウム除染布の開発】

<u>研究方法概要</u>

開発プロセスは以下の3段階の技術の組合せとなる。

1)¹³⁷Csの環境中物質、特に土壌から水溶液への脱着・脱離

天然土壌には約2ppm程度の安定セシウムが含まれ、1万Bq/kgの汚染土壌であっても¹³⁷Csはその50 万分の1程度である。環境負荷の小さな化学的処理法により、セシウムを脱着・脱離させる。

2) 水溶液から担体固定化セシウム吸着剤への吸着分離・回収

セシウム吸着剤であるプルシアンブルーを繊維上に直接析出させた吸着材を用いることで、水溶 液中のセシウムの回分式吸着分離を行う。

3) 当該吸着材からの脱着・濃縮

当吸着材の酸等によるカラム脱着により高濃度に濃縮された¹³⁷Cs水溶液を回収する。 これらを組合せたプロセスを早期に試作し、プロセス全体の最適化を図りつつ各要素技術のブラッ シュアップを行った。

2) 水溶液から担体固定化セシウム吸着剤への吸着分離・回収

吸着剤・担体の選択

散らばった放射性セシウムを広大な環境中から回収する材料には、競合イオンが存在してもセシ ウムイオンを選択的に吸着できることや、使用後に回収が容易な形状であることが求められる。ま た、そのような放射性セシウム吸着材は、大量に安定供給できることも求められる。

我々は、セシウムイオンを選択的に吸着することが知られている人工青色顔料「プルシアンブル ー(PB)」に着目した(図(1)-B-1左)。PBは、チェルノブイリ事故の際に牛に飲ませて牛乳など にセシウムイオンが出るのを防いだといわれており、また、ドイツ等では体内からのセシウム除去 を目的とした医薬品として販売されている。PBは細かな粉末状であるため(図(1)-B-1右)、使用 後の回収を容易にするため、PBを布に固定化することを着想した。PBはフェロシアン化カリウムと 塩化第二鉄の水溶液を混合することで容易に合成できるが、溶媒に不溶な顔料であるため、染料の ように繊維に直接担持することが困難であった。これまでも、PBを繊維に固定化する方法が提案さ れてきたが、①電子線による前処理などが必要であり、生産に手間や費用がかかること、②物理的 な刺激によってPBが容易に繊維から脱落してしまうこと等の問題点があった。

そこで本研究では、繊維にPBを安定に固定化した材料の作製法を検討した。





セシウムイオン(Cs+)を 取り込んだPBの構造

問題点 ・微粒子のため扱いづらく、回収困難 ・布につけても簡単に脱落

図(1)-B-1、PBの構造とPB粉末の写真

白無地タオルを用いたPB固定布の作製条件の検討 吸水性が高く、入手が容易である白無地タオル (綿)を用いて、PBの繊維への固定化法を検討した。タオル生地をフェロシアン化カリウム水溶液 に浸した後、塩化第二鉄の溶液に浸漬すると、生地の色は瞬時にPB特有の濃い青色に変化すること を見出した。これより、繊維上でPBを合成できる可能性を見出した。しかし本PB固定化法では、純 水で濯ぐのみでPBが繊維から脱落してしまったため、有機溶媒による洗浄操作を加えることにより、 PB固定化法を改良した。この改良によりPB脱落が比較的抑えられるようになったが、繊維が物理的 刺激(絞る、擦る)に弱かったため、繊維崩落によるPB脱落を抑えることはできなかった。

繊維素材の検討 繊維崩落に伴うPB脱落を抑えるために、繊維素材の検討を行った。様々な染色試 験用白布(コットンファブリック、キュプラタフタ、レーヨンタフタ、ウールモスリン、アクリル モスリン、ビニロンブレード)を用いて、PB固定布を作製した。同条件で処理して比較すると、再 生セルロース繊維(キュプラ、レーヨン)で織られた布が最も濃い青色を呈した(図(1)-B-2右)。 また、水中で布同士を摩擦してPB固定化の安定度を測定したところ、再生セルロース繊維でできた 布に固定化されたPBが、最も脱落しなかった。



図(1)-B-2、PB固定布の作製法とPB固定布の写真



実験方法と評価方法

図(1)-B-3、PB固定布の吸着等温線

図(1)-B-3にPB固定布の吸着等温線の例を示す。実験では、PB固定布を量りとり、0.6 ppmセシウムイオン溶液に入れて5時間撹拌した。布を取り出した後、吸着されずに溶液中に残ったセシウムイオン濃度[mg/L]をICP-MSで測定し、吸着材へのセシウムイオン吸着量[mg/g]に対してプロットすることで吸着等温線を作成した。なお、今回の実験では、環境中から回収したいセシウムイオン が低濃度であること及びICP-MSでの測定濃度限界(1 ppm)を考慮し、イオン溶液濃度は0.6 ppmに設定している。

各吸着等温線は、Langmuirの吸着等温式 (q=Q_{max}·K_L·c/(1+K_L·c)) で解析した。ここで、Q_{max}は最 大吸着量を示す。K_Lは、定性的には低濃度領域の吸着等温線における傾き(=K_d)から求められ、 吸着しやすさの程度を示す。

(1) - C【草木灰からの放射性セシウム回収】

<u>サンプル採取</u>

本研究は、枯死した植物中に存在する放射性セシウムを、灰化を経て本プロジェクトで開発され たプルシアンブルーを担持した布(以下、PB布)へと移行させることにより、環境中での放射性セ シウムの土⇔植物の循環を断つことで除染に寄与しようとするものである。事故当初は表層を介し たセシウムイオンの浸入が植物体内部移行の主なルートであったと思われる。その後の時間経過に より、環境中セシウムの移行形態も、土壌からの吸収由来へと変化し、また、枯死し腐葉土化する 過程の植物組織内に保持されている部分もあるはずだが、その量もはっきりとしないため、まずは、 植物体のサンプルの採取を行った。採取は原則として福島県飯舘村のまでいな家周辺(N 37°40′ 43″、E 140°44′4″)にて行った(下記写真参照)。







図(1)-C-1 植物サンプル採箇所。①スギナ、②下草(葉は卵形で輪生)、③下草(カヤツリグサ 科植物)、④降雨時に小川になる溝にあった落ち葉、⑤茅。

茅と下草は鎌で刈り取って採取した。落葉は複数種の広葉樹のもので個々の種別は不明である。樹 皮(写真にはない)は、生木ではなく、までいな家の近くに薪にすべく屋外に保存されていたもの から剥いでサンプルとした。保存開始の時期は不明であるが、震災後にこの場所でそのような作業 をする必然性は低いと考えられるため、震災前からのものであろう。

灰化

一般的な家庭用焼却炉を用いて燃焼、ないしは、実験用の電気炉(福島大学佐藤研究室所有)に よって加熱することで灰を作成した。

灰からの除染布への移行

得られた灰約10gを水にあけてけん濁させ、これに酢酸もしくは硝酸を加えて酸性にした。この とき、二酸化炭素と思われる発泡が確認される場合があった。このけん濁液を所定の温度・時間処 理し、次のいずれかの方法で水層に溶けだしたセシウムイオンをPB布に吸着させた。

A法)5mm厚のセライトパッドを敷いたグラフフィルターにてけん濁液をろ過し、ろ液にPB布を浸して放射性セシウムを移行させた。

B法)けん濁液に直接3.0 gのPB布を浸し、80℃で5分かくはんした。

C法)A法と同じだが、セライトパッドを用いずに、灰を直接グラフフィルターでろ過した。

その後、布や灰の残渣、ろ液などの線量を測定した。

測定

採取した植物体は、常温で自然乾燥後、放射性セシウムの濃度測定を行った。布ならびに処理後の灰は濡れた状態のまま測定した。γ線測定器であるNaI(T1)検出器(ATOMTEX、 RKG-AT1320A)を用い、ソフトウェア(ATOMTEX、 ATMA)で解析を行った。測定時間は600秒である。ほとんどのサンプルは容量0.1 Lのマリネリ容器に入れて、測定したが、ろ液のみは 0.5 Lもしくは1 Lのマリネリ容器を用いた。

NaI(T1)検出器の性能特性

放射性セシウムの濃度測定に使用しているNaI(T1)検出器の特性を取ることを目的とし、同じサンプルを容器を変えて測定を行い、±5%程度の範囲に収まることを確認した。

(1) - D【PBの分子構造の分析と最適化】

本プロジェクトでは、除染用のセシウムイオン吸着剤としてプルシアンブルーを用いている。プ ルシアンブルーは、その酸化還元状態によって色や諸性質が変化することが知られている(図 (1)-D-1)。プルシアンブルーを還元したプルシアンホワイトは、単位格子中の負電荷を中和する ため対カチオン(ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、アンモニウムイオンなど) を取り込まなければならないので、カチオンであるセシウム吸着に適した環境である可能性がある。 一方、プルシアンブルーを酸化したプルシアンイエロー(ベルリングリーン)は、単位格子の正電 荷のため、カチオンであるセシウムイオンを取り込みにくい可能性が考えられる。よって、プルシ アンブルーの酸化還元状態が変化すると、プルシアンブルーへのセシウムイオンの吸着能が変化す ると予測される。しかし、プルシアンブルー類縁体の酸化還元に伴うセシウムイオンの取り込みや 放出に関する報告はあるものの、プルシアンブルーそのものについては、詳細な検討例を見つける ことができなかった。

ここでは板谷らの報告(K. Itaya *et al., Appl. Phys.*, **1982**, 53, 804) などを参考にして酸 化インジウム-スズ(IT0) 透明電極にプルシアンブルーを固定化し、酸化還元状態を電気化学的 に制御したプルシアンブルーのセシウムイオン吸着特性を調べた。



図(1)-D-1. PBの酸化還元による色の変化

まず、0.02 M FeCl₃、0.02 M K₃Fe (CN)₆を含む0.01 M HC1水溶液中にITO電極を浸漬し、20 μ A / cm² のカソード電流を240秒間通電して、電極表面にPBを電解析出させた。ITO電極表面に固定化したPB のセシウムイオン吸着能は、1 ~ 100 ppbの各濃度のセシウムイオンを含む水溶液にPB固定化した 電極を吸着平衡に達するまで浸漬した後、溶液中に残存するセシウムイオンの濃度をICP-MSで分析 することで評価した。PBのセシウムイオン吸着能の電位依存性については、PB固定化ITO電極を100 ppbのセシウムイオンを含む水溶液に吸着平衡に達するまで浸漬し、さらに平衡に達した溶液中で PB固定化ITO電極に対して+0.4、+0.7、+1.0、+1.3 V vs. SHEの電位を印加して、電位印加前と印 加後それぞれの溶液中におけるセシウムイオン濃度に基づいて検討した。

(1) - E【除染土壤を用いた植物栽培】

本研究プロジェクトで開発した土壌セシウム回収プロセスは、福島県現地で山積みとなっている 汚染土壌の減容化に貢献し、大量の土壌を運搬する際の環境負荷等のリスクを低減することができ る。しかし、本プロセスによって放射性セシウムを除去した土壌を元の農地に還して耕運した場合、 以前と同じように植物が生育するのかどうか疑問が残る。そこで除染した土壌を用いた農業生産の 再開が可能であるかを検証する為、除染土壌を用いた植物栽培試験を行った。土壌は福島県飯舘村 深谷地区の汚染水田土壌(放射能濃度(Cs137+Cs134):52000Bq/kg-dry)を使用した。

発芽試験

植物栽培の前に、除染土壌を用いた発芽試験を行った。ここでは、除染前の土壌(52000Bq/kg) に(1)-A【プロトタイプ装置による汚染土壌からの放射性セシウムの除去・回収】で記述した除染 プロセスを適用し、放射能濃度を低減した土壌を除染土壌とした。ここでは、除染前の土壌と除染 土壌の2種類を湿らせたうえで植物の播種を行い、発芽の有無を確認した。

なお、発芽試験に使用した除染土壌の放射能濃度は4826Bq/kg-dryであった。また、発芽試験に 使用した種子の品種はソルガムと菜の花の2種類である。

栽培試験

栽培試験では5種類の植物(稲、ソルガム、菜の花、はつか大根、そば)の生育を試みた。ここでは、除染前の土壌、除染後土壌および除染後土壌と市販園芸土壌の混合土壌(1:1)の3種類の土壌を用いて(図(1)-E-1)各植物の成長および植物への放射線吸収量の比較を行った。尚、栽培には福島大学共生システム学類研究棟花壇をお借りした。



図(1)-E-1 植物栽培試験(播種直後の様子)

4. 結果及び考察

(1) - A 【プロトタイプ装置による汚染土壌からの放射性セシウムの除去・回収】

粘土分(微粒子)の回収

既往の研究では、土壌中の粘土分を回収することで放射能濃度を大幅に低減した報告も存在する。 そこで本研究では最初に、ビーカー内に土壌と水を加えて撹拌し、しばらく静置してから上澄みを 回収することで土壌中の微粒子の回収を試みた(図(1)-A-3)。なお、本章では放射能濃度は¹³⁷Csと ¹³⁴Csの合計値で表すこととする。



図(1)-A-3 土壌中の微粒子(粘土分)の回収方法

結果的に、福島県内の畑土壌(放射能濃度20000~30000Bq/kg)に対しては最大で45%、田んぼ土 壌(放射能濃度30000~40000Bq/kg)に対しては最大で15%程度の放射能濃度の低減が見られた。 これらの結果から、微粒子の除去は一定の効果はあるものの、この方法単独では十分な除染効果は 得られないことが明らかになった。

肥料溶液による土壌セシウムの抽出

ここからは、上記の微粒子除去に加えて、土壌を肥料水溶液中で加熱することで土壌に吸着した 放射性セシウムの抽出を試みた。抽出に肥料成分を使う理由は、肥料溶液に含まれるカリウムイオ ンやアンモニウムイオンなどの一価のイオンが土壌に吸着したセシウムイオンの脱離を促進する ためである。ここでは環境負荷を抑えるため、一般的に無機肥料として使われている、リン酸1カ リウムおよび硫酸アンモニウム(硫安)の1M水溶液を作成、そこに土壌を投入してから1~5時間沸騰 させることでセシウムの抽出を行った。

肥料溶液による抽出工程では、抽出時間や固液比などの条件を調整した場合でも溶出するセシウム量が土壌1kgあたり6000Bq/kg未満だった(図(1)-A-4)。この条件では、放射能濃度が20000Bq/kg 以上になるまで汚染が進行した土壌に対して有効な除染法であるとは言えない。



図(1)-A-4 肥料溶液を用いた土壌中の放射性セシウム抽出実験

そこで、我々の研究グループは肥料成分に加えて、酸によるpH調整を行った状態で抽出試験を行ったところ、pH調整なしの場合に比べ、放射性セシウムの溶出量が著しく改善することが明らかになった。(図(1)-A-5) この実験結果から、本研究では土壌セシウム抽出プロセスにおける酸によるpH調整と肥料成分の組み合わせに着目し、土壌セシウム抽出条件の最適化を行った。



図(1)-A-5 溶液のpH調整によるセシウム溶出量の変化

肥料成分および酸の選択

ここからは、上記の微粒子除去に加えて、まず、本プロセスにおける最適な酸を選ぶための比較 実験を行った。研究目的を達成するため、プロセスに用いる酸は環境負荷を最小化できる薬品が望 ましい。ここでは、酸なしの場合と、それぞれ塩酸、硫酸、硝酸でpHを2に調整した肥料溶液によ る抽出で土壌の除染率を比較した。ここで、除染率を以下のように定義する。

除染率[%]= $\left(1 - \frac{抽出後の乾燥土壌放射 能濃度[<math>Bq/kg$]}{抽出前の乾燥土壌放射 能濃度[Bq/kg]}\right) × 100

種々の酸による除染率の比較結果を図(1)-A-6に示す。



図(1)-A-6 種々の酸によるセシウム抽出量の比較

3種類の酸の中では特に硝酸の除染率が高いことが分かった。また、硝酸はステンレスの腐食作 用が比較的小さいことから、後述のプロトタイプ装置への負荷が小さくて済む。また、硝酸であれ ば反応後に塩基を投入することで硝酸カリウムなどの肥料成分に変化させ、無害化することが可能 である。以上のことから、本研究では土壌セシウム抽出に硝酸を用いることにした。

次に肥料成分による除染率の比較結果を図(1)-A-7に示す。



図(1)-A-7 種々の肥料による除染率の比較

比較の結果、リン酸1カリウムを用いた場合に最も高い除染率を示した。以上の実験結果から、本 研究の土壌セシウム抽出プロセスはリン酸1カリウムと硝酸を組み合わせた場合に最もセシウムの 抽出が促進されることが明らかになった。

抽出条件の最適化(ベンチスケール)

ここでは、土壌セシウム抽出条件の更なる最適化のための比較実験の結果を示す(図(1)-A-8)。

まず抽出時間を1~5時間まで変化させたところ、抽出5時間の場合が最も高い除染率を示した(図(1)-A-8(a))。しかし、2時間抽出の場合に比べて溶出するセシウムの量には大きな差が無く、また長時間の抽出では土壌微粒子の構造を破壊して、本来の土壌をは異なる微粒子(フロック)が生成されることが実験によってわかった。土壌の構造維持と除染率のバランスを勘案した結果、本研究では抽出時間2時間が最も適当であると判断した。

次に肥料溶液(比較実験で最も除染率が高かったリン酸1カリウムを使用)の濃度を0.1~1.0Mま で変化させたところ(図(1)-A-8(b))、肥料が高濃度であるほど除染率が改善することが確認され た。この結果より、肥料濃度は1Mが適当であると判断した。

最後に抽出温度を50[~]100℃で比較したところ(図(1)-A-8(c))、低温抽出では除染率が大幅に下 がってしまうことが明らかになった。この結果から、最適な抽出温度は100℃であると判断した。

以上の実験結果より、プロトタイプ試験に適用する、最適な土壌セシウム抽出条件が決定した(図(1)-A-9)。福島県飯舘村で採取した田んぼ土壌(乾燥時の放射能濃度:57600Bq/kg)を図(1)-A-9 の条件で抽出を行ったところ、処理後の土壌放射能濃度は15910Bq/kgまで低減された。(除染率: 72.4%)また、処理後の土壌をもう一度抽出処理することで除染率をさらに改善できることも実験 から明らかになっており、本研究の抽出プロセスは更なる性能向上の可能性を持っていると言える。



図(1)-A-8 土壌セシウム抽出条件の最適化(A)抽出時間、(B)肥料溶液濃度、(C)抽出温度



図(1)-A-9 土壌セシウム抽出条件

<u>土壌抽出液の再利用試験(ベンチスケール)</u>

24年度、我々の研究グループは放射性セシウムを土壌粒子から脱離させる方法として、肥料溶液 に酸によるpH調整を行った所に土壌を加え、加熱撹拌することで放射性セシウムの溶出量が著しく 改善することを明らかにした。この実験結果から、本研究では土壌セシウム抽出プロセスにおける 酸によるpH調整と肥料成分の組み合わせに着目し、土壌セシウム抽出条件の最適化を行った。

25年度はその研究をさらに発展させ、土壌セシウム抽出液の繰返し利用の有用性を検証した。除 染に使用した土壌抽出液は土壌由来の様々な夾雑物を含むものの、肥料や酸の濃度はセシウムを抽 出前と大きく変わらないことが実験により明らかになった。土壌抽出液を使い回すことができれば、 肥料のコストや排液処理による環境負担を大幅に低減することができる。

ベンチスケールで行った土壌抽出液の繰返し利用実験(固液比1:10)の結果を以下に示す。土壌 側の放射能濃度(Cs137+Cs134)を測定して、除染率を算出した。除染率の定義は以下の通り。

除染率[%] = $\left(1 - \frac{抽出後の土壌放射能濃度[Bq/kg-dry]}{抽出前の土壌放射能濃度[Bq/kg-dry]}\right) \times 100$



図(1)-A-10 土壌抽出液繰返し利用時の土壌除染率(抽出1回毎にPB布でセシウムを回収)



図(1)-A-11 土壌抽出液繰返し利用時の土壌除染率(PB布の使用無)

図(1)-A-10,11は、同じ肥料溶液を繰返し利用して土壌セシウム抽出を5回行った場合の土壌除染率 である。抽出を繰り返しても土壌セシウムの除染率はほぼ横ばいであった。使い回す際は土壌抽出 1回毎に肥料を10%補充したので、抽出実験一回当たりの試薬消費量は約1/10に低減できたことにな る。また、図(1)-A-10では土壌セシウム抽出1回毎にPB布を投入して放射性セシウムを回収してい たが、5回程度の抽出試験であればPB布を投入せずとも除染率はほぼ横ばいであることが判明した (図(1)-A-11) 従って、肥料コストのみならず、セシウム吸着剤(PB布)の消費量も大幅に低減でき ることが示された。

土壌抽出液からの放射性セシウム回収実験(ベンチスケール)

次に、土壌から脱離させた放射性セシウムを含む土壌抽出液から、プルシアンブルー固定化吸着剤 (PB布)を用いてセシウムを回収・濃縮する手法の最適化を検討した。PB布は夾雑物を大量に含む 土壌抽出液からであっても容易に、かつ選択的にセシウムを吸着回収できることが前年度の研究で 明らかになったが、今年度はより短時間・高濃度で放射性セシウムを回収する手法開発を検討した。 まず、本研究グループ内で開発・作製したPB布およびPB微粒子の吸着等温線を作成した(図(1)-A-12) 除染対象には土壌セシウム抽出実験で発生した土壌抽出液を使用した。また、プルシアンブルーの セシウム吸着は平衡到達に時間がかかるため、吸着時間を2週間とした。



図(1)-A-12 吸着剤投入量当たりの土壌抽出液の放射能濃度変化

PB布は、繊維上にセシウム吸着能を持つPB分子を数%固定化した吸着剤である。従ってPBそのもの である微粒子に比べると単位重量当たりの吸着量は数十分の一となる。注目すべきはPB微粒子とPB 布の吸着等温線を近似曲線(Freundlich型)で表した場合、指数部の値がPB布は0.452、PB微粒子 は0.447とほぼ一致したことである。この結果からPB布上に固定されたPB分子は、従来の手法で作 成されたPB微粒子と同じ吸着挙動を示したと考えられる。これはPB布の吸着特性を研究するうえで 重要な知見である。

図(1)-A-12より、PB布の放射性セシウムの平衡吸着量が約1000万Bq/kg近くに達することがわか る。土壌抽出液には放射性セシウムよりも大量の安定セシウムやその他の夾雑物も含まれているが、 その中でも極めて高濃度に放射性セシウムを回収できることが確認された。しかし、吸着が平衡に 到達してセシウム濃度を最大化させる為には2週間以上という長い時間が必要となる。更に、土壌 抽出液の廃棄を考えた場合、最終的な平衡濃度は100Bq/kg等の値に抑える必要がある。よって、実 際の土壌抽出液の除染プロセスでは図(1)-A-12のような高濃度吸着を実現するのは難しい。 そこ で、限られた吸着時間で土壌抽出液のセシウム回収量を最大化する為、PB布の分割投入プロセスを 検討した。1回当たりの吸着剤の投入量を少なくすると単位重量当たりの平衡吸着量が増大する為、 吸着剤を何回かに分けて投入することでより多くのセシウムを吸着することが目的である。

今回の実験では同じ量のPB布・同じ吸着時間という条件下で、以下の3つのプロセスを比較した(図(1)-A-13)。

- ・ PB布分割なし(PB布を投入して6hr吸着)
- PB布2分割(PB布を2等分して3hrずつ吸着)

PB布3分割(PB布を3等分して2hrずつ吸着)



図(1)-A-13 吸着剤投入量当たりの土壌抽出液の放射能濃度変化

図(1)-A-13の結果より、PB布の分割はPB布の投入量が大きい場合にPB布の分割が有用であることが 分かる。逆にPB布の投入量が小さい場合、PB布は分割せずそのまま投入した方が最終的な土壌抽出 液の放射能濃度は低減できる(除染率が高い)ことが明らかになった。これは、Freundlich型の吸 着等温線を持つ吸着剤の特徴によるものと考えられる。この型の吸着剤では、吸着剤を大量に投入 した場合は比較的早く平衡吸着量に近い吸着量を達成できるが、投入量が少ない場合は完全に平衡 に達するまで吸着量は伸びにくいとされる。プルシアンブルーのセシウム吸着は平衡到達に非常に 時間がかかるため、実際の除染プロセスで吸着剤の投入量が少ない場合は、平衡吸着量よりもはる かに小さい吸着量しか得られない。以上の理由から、PB布の分割によって1回当たりの吸着剤投入 量が極端に少なくなった結果、却って分割しない場合の方が放射性セシウムの回収が大きくなった と考えられる。

しかし、実際の土壌セシウム抽出プロセスで発生する土壌抽出液の放射能濃度は約1000~4000Bq/kgである。これを廃棄可能な濃度にまで低減する場合、相対濃度0.05未満にすることは必須である。従って、実際の除染プロセスではPB布2分割・または3分割する手法によってより効率よく放射性セシウムが回収可能である。また、今回の実験条件では3分割に比べ2分割の方が除染率で優れるケースが殆どであった。吸着剤投入量を増やした場合は2分割よりも3分割がより高い除染率を示すと思われるが、w/V=10.0(抽出液1kg当たりにPB布10gを投入したことを意味する)よりも更に大量の吸着剤を投入することはプロセスコストや放射性セシウム濃縮の観点で望ましくない。実際の除染プロセスではPB布を2分割して土壌抽出液に投入することが最も効率的であると考えられる。



図(1)-A-14 吸着時間当たりの土壌抽出液の放射能濃度変化

また、吸着時間による土壌抽出液の放射能濃度の変化を測定し、PB布2分割とPB布分割なしで比較 を行った(図(1)-A-14)。その結果、吸着剤投入量を変化させた場合(図(1)-A-13)と同様に放射 能濃度の逆転現象が起こった。やはり相対濃度0.05未満を求められる実際の除染プロセスではPB布 2分割が有用であるものの、極端に短時間の吸着では分割なしの方が高い吸着量が得られることが 判明した。

以上の結果より、PB布を用いた土壌抽出液中のセシウム回収プロセスにはPB布を2分割して投入 するのが効率的と思われる。極端にPB布の投入量が少ない・吸着時間が短い場合は分割なしの方が 比較的高い除染率を得られるが、それでも除染率が低すぎるため、現実的ではない。今回の実験よ りも更に低濃度(10Bq/kg未満等)になるまで吸着剤を投入する場合は、分割数を3以上にする手法 も有用となる可能性がある。

アルカリ水溶液による使用済PB布のPB溶離実験(ベンチスケール)

次に、土壌抽出液からセシウムを回収した吸着剤(使用済みPB布)をアルカリ液に浸してPBを溶 離し、放射性セシウムをアルカリ溶離液として回収する手法を検討した。アルカリ溶離液には 1N-NaOH水溶液を使用した。2N以上の高濃度水溶液の場合PBを固定している布自体の溶解が進行す ることが実験的に明らかになった為、布自体に大きな影響を与えず、かつPBが速やかに溶離する1N で試験を行った。

バッチ試験の結果を図(1)-A-15に示す。20000~370000Bq/kg-dryの使用済PB布からPBを溶離し、 洗浄することで放射能濃度が100~500Bq/kg-dryまで低減された。アルカリ溶離液の放射能は、使 用済PB布からPB溶離を繰り返し行うことで35500Bq/kgまで上昇した。一方カラム試験(図(1)-A-16) では、使用済PB布75gからPBを溶離したところ、248000Bq/kgから162Bq/kgまで放射能が低減された。 この時、アルカリ溶離液の放射能は、9300Bq/kgであった。

いずれの場合も使用済PB布から放射性セシウムをほぼ全量回収することには成功したが、アルカ リ溶離液の最終的な放射能濃度よりも、PB溶離前の使用済PB布の濃度の方が高い。従って、放射性 廃棄物の濃縮・減容化を考慮すると、当初計画していたセシウム吸着剤から放射性セシウムを脱離 回収するプロセスは省略し、セシウム吸着剤(PB布)を直接処分した方がより有用であると考えら れる。この場合使用済PB布は焼却処分することで放射性セシウムを高濃度で回収できると思われる が、その際は放射能が過大濃度となって取り扱い困難な廃棄物を発生することにならないか考慮す る必要がある。



図(1)-A-15 アルカリ溶液による使用済PB布のPB溶離(バッチ試験)



図(1)-A-16 アルカリ溶液による使用済PB布のPB溶離(カラム試験)

プロトタイプ除染装置による除染試験(スケールアップ)24年度

ここまで、ビーカーサイズ試験によって土壌セシウム抽出条件の最適化を行った。最後に、本研 究の除染技術の実用化に向けたスケールに設計されたプロトタイプ装置での除染試験の結果を示 す。装置の外観および概略については既に**3.研究開発方法**で示した。

プロトタイプ装置の除染実験の手順は以下の通りである。土壌セシウム抽出に関しては図 (1)-A-9と同様の手順であるが、そこに本研究プロジェクトで開発された吸着剤による抽出液の除 染工程が加えられている。 (実験手順)

- (使用土壤) ⇒飯舘村で採取した田んぼ土壌 56kg (wet)
- ① 土壌中の微粒子(粘土)の除去(土壌に水を加え撹拌⇒静置⇒上澄み回収)
- ② 撹拌槽でリン酸1カリウムの1M水溶液を調製し、①の土壌を加えて撹拌する。(固液比 1:10)
- ③ 硝酸を滴下してpH=2に調整する。
- ④ 100℃程度に加熱し、撹拌しながら2時間保温する。
- ・ ⑤ 土壌が十分に沈殿するまで一晩静置して、上澄み部(抽出液)を吸着槽に移動する
 ⇒一部を採取して放射能濃度を測定
- ⑥ 沈殿部(処理土壌)を洗浄 ⇒一部を採取・乾燥して放射能濃度を測定
- ⑦ ⑤の抽出液にセシウム吸着剤を投入(投入量:約2kg、吸着時間:4時間)(図(1)-A-17)
 ⇒一部を採取して放射能濃度を測定



図(1)-A-17 吸着槽にプルシアンブルー固定布をセットした様子

(実験結果)

まず、土壌からセシウムを抽出した抽出液の結果を示す。上記の手順①~⑤に従い、抽出後に一 晩かけて土壌を沈降させたところ、ビーカーサイズ試験と同様に抽出液が分離されることが確認で きた(図(1)-A-18)。得られた土壌抽出液の放射能濃度は1260Bq/kg、体積は約560Lであった。こ の濃度はビーカーサイズの抽出試験によって得られる抽出液と同等である。従って、プロトタイプ 装置でもビーカーサイズに近い精度でセシウム抽出及び抽出液の回収が可能であることが明らか になった。また、この抽出液を手順⑦で吸着剤によって除染した結果、120Bq/kgまで放射能濃度を 低減できた。これは、吸着の条件を調製することによって更に低濃度まで下げることができると考 えられる。実際に、ベンチスケールの試験では抽出液の放射能濃度を20Bq/kg未満にまで低減する ことに成功している。


図(1)-A-18 抽出後に土壌が沈降している様子

次に、除染土壌についての実験結果を示す。まず処理前の田んぼ土壌の放射能濃度は43000Bq/kgで あった。これを手順①~⑥に従って除染した結果、土壌の放射能濃度は18000Bq/kgまで低減された (除染率:約58%)。この土壌を更に肥料溶液1500Lで再抽出を行ったところ、回収した土壌の放射 能濃度は4800Bq/kgまで低減された(処理前の土壌放射能に対して、除染率89%)。1回目の除染率 58%はビーカーサイズ試験の除染率に比べて低い結果であったが、これはプロトタイプ装置の土壌 撹拌能力や加熱能力に改善の余地があるためと考えられ、装置の運用条件を制御することでよりビ ーカーサイズ試験に近い除染率を実現可能と思われる。

プロトタイプ装置による土壌セシウム回収試験の実験結果を図(1)-A-19にまとめる。以上の結果 から、本研究は除染困難とされる土壌にも対応可能なセシウム抽出プロセスの開発に成功し、その プロセスが50kg-土壌の規模にスケールアップした場合でも適用できることを示した。



図(1)-A-19 プロトタイプ装置による土壌除染試験の結果(24年度の一例)

プロトタイプ除染装置による除染試験(スケールアップ)25年度

上述のベンチスケール試験および24年度のプロトタイプ装置の試験結果を踏まえ、土壌100-200 kg規模のプロトタイプ装置除染装置(図(1)-A-1)による土壌セシウム回収試験を行った。

図(1)-A-20に土壌抽出液の繰返し利用試験の結果を示す。ベンチスケールでは最低でも5回は土 壌抽出液を繰返し利用してセシウム脱離に利用できることが明らかになっている(図(1)-A-10,11) が、プロトタイプ装置では3回まで土壌セシウム抽出を繰り返した。その結果、プロトタイプ試験 規模であっても除染率がほぼ横ばいであることを確認した。1回目の除染率が75%と、2・3回目に 比べてやや低い値になっているが、これは実験操作に一部不備があって土壌から脱離した放射性セ シウムを回収しきれなかったためと考えられる。

また、25年度のプロトタイプ装置試験では、放射能濃度の高い土壌微粒子(粘土分)の回収方法 を前年度から変更している。前述の24年度プロトタイプ装置試験では土壌と肥料溶液を加熱撹拌す る前に予め水(500-1000L)をつかって土壌微粒子を回収していた。この方法の場合、微粒子回収 のために手順が増える、微粒子を含む排水が大量に発生する、といった問題があった。

そこで25年度は土壌からセシウムを脱離させた後、土壌抽出液と一緒に粘土分を回収する手法を 検討した。まず、土壌と肥料溶液を加熱撹拌してセシウムを脱離させてから撹拌を停止、比較的サ イズの大きい土壌粒子を沈降させた。その後、土壌抽出液中に分散した粘土分が完全に沈降する前 に土壌抽出液と粘土分を送水ポンプによって一緒に回収した。化学的なセシウム脱離と土壌微粒子 回収という二つのプロセスを一度に行うことで、土壌側の放射能濃度を最大約90%低減することに 成功した。また、24年度の手法に比べて除染プロセスに必要な時間と排水を低減できた。



図(1)-A-20 プロトタイプ装置の除染試験結果(25年度)(土壌抽出液の繰返し利用)

次に土壌と肥料溶液の固液比を最適化と、PB布の分割投入による放射性セシウム回収を試みた。 除染プロセス一回で処理できる汚染土壌の量は多ければ多いほど有用なプロセスであると言える が、汚染土壌の投入量が大きすぎると、除染率が低下してしまうことが実験によって明らかになっ た。

今年度のベンチスケールの試験によって、高い除染率を維持できる土壌と肥料溶液の固液比は 1:5が限界であることが判明している。固液比1:5で実験した場合は、固液比1:10の実験結果(図 (1)-A-8,10,11)に比べ除染率はほぼ同じであった。一方で固液比1:3においては除染率が20%程度 下がってしまうことが明らかになった。

この結果を踏まえ、固液比1:5(汚染土壌200kg、肥料溶液1000L)でプロトタイプ装置を用いた 試験結果を図(1)-A-21に示す。除染試験の結果、固液比1:10の場合(図(1)-A-20)とほぼ同じ除染 率を達成することに成功した。これにより、プロトタイプ装置規模においても最適な固液比は1:5 であると言える。

また、この土壌セシウム抽出で発生した土壌抽出液(約850L)に対してPB布(60m)を2等分して3時間ずつ、計6時間の吸着を行ったところ、土壌抽出液中の放射性セシウムの約92%を回収し、135Bq/kgまで放射能濃度を低減できた。これは過去のプロトタイプ装置試験の中で最も高いセシウム回収率であり、プロトタイプ装置規模においてもPB布の分割投入が有用であることが示された。

尚、セシウム吸着後の土壌抽出液の放射能濃度(135Bq/kg)は、再び除染プロセスに使い回す場 合には問題ないが、土壌抽出液を廃棄する際はより低濃度に抑える必要がある。PB布を更に多く投 入することでも達成可能であるが、ベンチスケール試験の結果から考え、吸着時間を長く(12~48hr) することでPB布の消費量を増やすことなく放射能濃度を低減することがプロセスの実用性の面で





図(1)-A-21 プロトタイプ装置の除染試験結果(25年度)(固液比1:5、PB布の分割投入)

(1) - B【放射性セシウム除染布の開発】

PB固定布の同定

再生セルロース繊維で作製したPB固定布と粉末PBの拡散反射スペクトルを図4に示す。粉末PBでは、750 nm付近にFe²⁺→Fe³⁺の電荷移動に帰属されるPB特有の吸収帯が観測される。PB固定布でも同様の吸収帯が確認されたことから、PBが繊維上で合成されていることが明らかとなった。



PB(破線)の拡散反射スペクトル



図(1)-B-5、(a)PBを固定化した繊維と(b) 未処理の繊維のSEM画像(5000倍)

構造分析

PBを固定化した繊維の電界放出走査電子顕微鏡(SEM)画像を図(1)-B-5aに示す。未処理の繊維 (図(1)-B-5b)の表面が平滑なのに対し、PBを固定化した繊維では、繊維表面に数100 nm程度の付 着物がみられた。

局部の分析ができるEDX分析を用いて、付着物を点分析した(図(1)-B-6)。N原子数が12~20%、 Fe原子数が0.7~2.7%観測され、N原子とFe原子の存在が確認された。



図(1)-B-6、付着物の点分析スペクトル

次に、PB固定布の表面をXPSで分析した結果、C、N、Feが検出された(図(1)-B-7)。これらの結果から、繊維の表面にPBが直接固着していることが示された。



図(1)-B-7、PB固定布表面のXPSスペクトル

吸着能向上の観点から考えると、繊維内部の利用は重要である。そこで繊維内部についてもSEM観 察、EDX分析を行った(図(1)-B-8-1、8-2)。





図(1)-B-8-2、繊維断面のEDXによる元素線分析

繊維が、C、H、Oから構成されている再生セルロース(図(1)-B-9)であるため、CとOが主に検出 される。一方、繊維内部においても有意のFeやN元素が観測された。これは、処理前の不織布繊維 では観測されない。元素分析のみでPB生成反応が起こったことを確定することはできないが、Feや N元素を含む原料溶液が内部へ浸透していることは明らかである。これは、用いた不織布繊維が良 好な吸水性を有することと一致している。これらの分析結果から、PB固定布では繊維内部も有効に 利用されていることが示唆された。



図(1)-B-9、セルロースの構造

吸着能・化学的安定性の評価

新たに開発したPB固定布を検証し、以下の通り、十分な能力を持つことを実証した。

1) 非放射性セシウムイオンを用いて、PB固定布の吸着能を評価した(図(1)-B-10)。ここで、 セシウムイオン濃度は、ICP-MASSにより評価した。吸着能を示すKdは1×10⁵と非常に高い値 を示した。この値は、他の陽イオンが存在しない場合、10Lの水に10µgのセシウムイオンが 溶けている場合、その99パーセント以上を10グラムのPB固定布で回収できることを示してい る。また、布1枚(60×40センチメートル、18グラム)で最大2.5ミリグラムのセシウムイオ ン(セシウム137なら80億ベクレル)を吸着できることが示され、十分な吸着能を有するこ とが明らかとなった。



吸着能評価(蒸留水)

図(1)-B-10、PB固定布の吸着能評価

2)福島県での実験で、約20ベクレルの放射能を示す雨どいの水1Lに、20gのPB固定布を一晩浸したところ、放射能は検出限界(8ベクレル)以下になった。つまり、飲料水の基準値(1Lあたり10



ベクレル)よりも低くすることに成功した。(図(1)-B-11)

図(1)-B-11、PB固定布を用いて雨どいの水を除染した実験

3) 我々の実験結果から、高濃度の肥料を含む水溶液(例:約100グラムの硫酸アンモニウムと約100グラムのリン酸二水素カリウムを含む1リットルの水)で汚染土壌を加熱処理すると、放射性 セシウムイオンが遊離することが示されている。このようなセシウムイオンと競合する可能性のあ る陽イオン(アンモニウムイオンやカリウムイオンなど)が多量に存在する水溶液からも、PB固定 布は、微量の放射性セシウムイオンを選択的に回収できることを明らかにした(図(1)-B-12)。こ れらの実験後のPB固定布が示す放射能は1kgあたり10万ベクレル以下であった。



図(1)-B-12、PB固定布を土壌除染へ利用した実験

⁴⁾ セシウムイオン選択性に関する検討

セシウムイオンと競合する可能性のある陽イオン(アンモニウムイオンやカリウムイオンなど) が多量に存在する水溶液からも、PB固定布は微量の放射性セシウムイオンを選択的に回収できるこ とが、定性的に明らかとなっている。そこで、PB固定布の吸着等温線を競合イオンとなり得るアル カリ金属イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどに対しても定量的に測定することで、セ シウムイオン選択性を評価した(図(1)-B-13)。



図(1)-B-13、各種アルカリ金属イオンに対するPB固定布の吸着等温線

図(1)-B-13より、PB固定布は、セシウムイオンに関して高い吸着能($Q_{max} > 0.7 mg/g$ 、 $K_L \sim 3.3 \times 10^4$ mL/g)を示すことがわかる。分布量が少ないため環境中における競合イオンになりづらいルビジウムイオンに対してはある程度の吸着能($Q_{max} > 0.4 mg/g$ 、 $K_L \sim 1.0 \times 10^4 mL/g$)を示す一方で、分布量が多く環境中における競合イオンとなるナトリウムイオン、カリウムイオンに対してはほとんど吸着能を示さないことが明らかとなった。

この実験結果を基に、多量のナトリウムイオンやカリウムイオンが存在する環境中においても、 微量のセシウムイオンを選択的に吸着する機構を説明できる(図(1)-B-14)。Q_{max}はイオンが吸着 するサイトの数を、K_Lはイオンの吸着しやすさを反映している。ナトリウムイオンやカリウムイオ ンに対するK_Lは小さいため、吸着サイトへ吸着しても、すぐに脱着してしまう。一方、セシウムイ オンに対するK_Lは大きいため、一度吸着サイトへ吸着すると非常に脱着しづらい。そのため、時間 とともに吸着サイトはセシウムイオンで占められていくこととなる。これより、競合イオン存在下 でも、PB固定布がセシウムイオンを選択的に吸着する機構が明らかとなった。



5) PB担持量の改善

図(1)-B-14、 Q_{max} 、 K_L のイメージ

研究開発方法で示したように、吸着能を示す最大セシウムイオン吸着量 Q_{max} の単位は[mg/g]、 K_L が反映する低濃度領域における傾きの単位は[L/g]である。PB固定布は、セシウムイオン吸着能を 有するPBと吸着能を持たない繊維担体から構成されているため、PB担持量を上昇できれば、 Q_{max} 、 K_L 両方の向上が期待できる。一方、布をフェロシアン化カリウム水溶液に浸した後、塩化第二鉄の 溶液に浸漬する方法は、物理的にPBが脱離しづらいように最適化されたため、原料の高濃度化によ るPB担持量増加は困難であった。

そこで、布上で一度PBを合成しPB固定布を作成した後、改めてPBをPB固定布上で合成し直す方法 を開発した。その結果、PBが脱離しづらい特長を保ちながら、PB担持量を、約3 wt%(PB合成回数 が1回)から約7 wt%(2回合成)へ増加することに成功した。図(1)-B-15に1回合成の布と4回合成 の布におけるセシウム吸着等温線を示す。1回合成した布のQ_{max}(~0.7 mg/g)と比べ、4回合成で はQ_{max}の大幅向上(> 2.2 mg/g)が観測された。これより、PB担持量の改善により、PB固定布の吸 着能を向上することに成功した。



図(1)-B-15、布上におけるPB合成回数依存性(0.6 ppm溶液使用)

(1) - C【草木灰からの放射性セシウム回収】

福島県飯舘村までいな家周辺の植物の灰化前後の線量変化の測定

表(1)-C-1に福島県飯舘村までいな家周辺で採取した植物体、ならびにそれらから得られた灰の線量を示す。

表(1)-C-1 福島県飯舘村までいな家周辺で採取された植物体および灰の線量 (Bq/Kg)

採取時期	2012年1月		2012年12月	
サンプル				
	枯死植物体	燃焼灰	枯死植物体	燃焼灰
①茅		41300	不検出	不検出
2落葉			1300	7350
(広葉樹)				
③下草			8070	90400
④樹皮			93400	_a)

a) 高線量になるおそれのため灰化させていない。

本研究はそもそも、2012年1月に飯舘村までいな家作業場にて土壌からの除染の基礎研究を行っ ていた折、暖炉で使用した薪ストーブの灰から有意な線量(約15000 Bq/Kg)が観察されたことに 端を発する。当初は、灰からBP布へのセシウムの移行を主眼としていたため、その時点ではサンプ ルの種類も茅のみであり、また、灰化前の線量測定も行っていない。さらに約一年が経過した2012 年12月に再度この実験を行い、これについては灰化前の線量も測定して、灰化による放射性セシウ ムの濃縮の程度が6ないし12倍程度であると分かった。ただし、この濃縮度は電気炉を用いた加熱 の結果であり、そのまま焼却処理の場合の濃縮率に適用できるものではないことに注意が必要であ る。上記の測定結果から以下のことが分かる。

- 1) 茅(一年草、1.5-2 m)は震災後一年以内の2012年1月のサンプルは有意な線量を示したが、 さらに約一年後の2012年12月のサンプルは灰化した後も線量を示していない。この植物が含 んでいたセシウムは全量が外部から付着し、表皮を通じて吸収されたものである。また、こ の植物には土中のセシウムを吸収する性質がない。
- 2) 下草(一年生のカヤツリグサ科植物と思われる)は、2012年12月のサンプルからも有意な 線量が測定された。しかしながら、下草の一部は地面に接触しているため、含まれていた放 射性セシウムが土中からの吸収によるものか、地表との接触による表面を介した移動による ものかは不明である。
- 3) 枯死したものでも樹皮は高線量であった。これに対して2012年12月の落葉は比較的低線量であった。これは、樹皮から吸収された放射性セシウムが木の内部にあまり移動することなくそこにとどまり、一方で、植物は一定割合で経根吸収し、それが落葉に反映されたものと解釈される。実際、杉を例に取ると、樹皮にはポリフェノールが10%程度含まれているが、内部にはない。ポリフェノールは金属イオンに配位するカテコール部位を多く持つため、セシウムイオンと安定な錯体を形成し、そのために枯死した植物であっても容易にはセシウムが流出しないと思われる。これに関して、第一回環境放射能除染学会研究発表会において佐

賀大学のグループがポリフェノールを多く含む茶葉や柿タンニンに強いセシウムイオン結 合能があることを発表している。

灰からPB布への放射性セシウムの移行

表(1)-C-2に植物の灰からPBへの放射性セシウム移行実験の結果を示す。用いたサンプルはいず れも2012年1月採取の茅から得られた焼却灰である。

run	初期線量	pH(acid) ^{c)}	条件	PB布線量	回収灰線量	除染率^{d)} (%)
1	408	11(-)	r.t., 5 min	—	230	-(44)
2	650	4(AA)	r.t., 5 min	110	323	17(50)
3 ^{e)}	407	4(AA)	r.t., 8 min	163	173	40(57)
4 ^{e)}	407	6(AA)	r.t., 1 h	229	192	56(53)
5 ^{e)}	464	6(AA)	50°C, 1 h	231	151	50(67)
6	310	4(NA)	65°C, 1 h	140	172	45(45)
7 ^{e)}	335	4(NA)	90°C, 1 h	231	122	69(64)

表(1)-C-2 植物灰(茅)からPB布へ放射性セシウムの移行^{a、b)}

a) 単位 Bq.

b) 特にことわりがなければA法による.

c) AA: 酢酸、NA: 硝酸.

d) 布の線量基準. () 内は回収灰の線量基準.

e) B法による

Run 1では得られた灰を室温で水にけん濁させたものを単純にろ過して、そのろ液にPB布を浸したところ、瞬時に布の脱色が起こった。このろ液のpHは11であり、従来から知られているようにPBがアルカリによって分解することが確認された。実際、脱色した布からは放射性は確認されなかった。一方で、回収された灰の線量は初期値の60%程度に減少していた。このことから、薬品等で特段の処理をしなくても、室温の水にけん濁させるだけで40%程度のセシウムイオンを遊離できることが分かった。

中性よりも酸性側でないとPB布の機能が発揮されないと考え、まずは酢酸にてpHを4に調整して、 同様の実験を行った(run 2)。酸の添加時にかなりの発泡が見られた。一般に植物灰の成分はナ トリウム、カリウム、カルシウムの酸化物もしくは炭酸塩であることが知られており、発泡は炭酸 塩の分解に起因すると考えられる。ろ液にPB布を浸したところ、期待通り脱色を起こさずに機能す ることが分かった。しかしながら、その吸着量は十分ではなく、改善を要することが分かった。ま た、この実験では線量のバランスが取れていないが、のちに、ろ過に用いたセライトに一部セシウ ムが吸着したためと分かった。

次に、遊離したセシウムイオンが平衡的に灰に再吸着されるために見かけの溶出割合が低くなっている可能性を検証する意味で、B法による実験を行った。pH、温度を概ねそろえたrun 2と3で比較すると、明らかに回収灰の線量は後者の方が少なく、仮説が正しいことが分かった。

さらに、温度を上げることにより、セシウムイオンの移行を促すことを試み、最高で70%近くま での除染率を得たが、それ以上の除染は難しいことが分かった。一般に、今回の主対象である土壌 のように粘土質のサンプルの場合は、粘土鉱物の層構造の隙間にイオン交換の形で入り込んでいる セシウムイオンは溶出されにくいことがよく知られているものの、灰はそのような層構造をとると は考えにくい。現在のところ、有機物が燃焼しきれていないで炭化された状態で灰に混じっていて、 その部分に吸着されているのではないかと考えた。そこで、より燃焼が不十分な状態のサンプルと して、電気炉による加熱で得た灰を検討した。その結果を表(1)-C-3に示す。写真は左が焼却灰、 右が電気炉で得た灰である。目視の結果でも焼却灰よりも電気炉の灰のほうが明らかに黒に近く、 後者は炭化物や分解の進まない有機物が多く含まれていると推察される。



表(1)-C-3 植物灰の作成法による違い

	焼却炉	電気炉(550℃)
けん濁液pH	11	8
酸処理時発泡	有	無
除染率(%)	65	10

上記の測定結果より、炭素分の残量が除染率に大きく影響することが明らかとなり、効率のよい 除染のためには完全に燃焼させたほうがよいと分かった。しかしながら、高温ではセシウムが飛散 することが知られており、実際に電気炉による加熱でも温度を650℃に設定すると、当初の量の10% 程度のセシウムが飛散したことが確認されている。この事実は、個人レベルが枯れ草を燃やして灰 にしてPB布に移行させるプロセスを想定した場合には大きな問題となる。

次に、広葉樹の落葉を電気炉で600ないし650℃で灰にしたサンプルを用いて、炭素分がある程度 残存している灰からのPB布へのセシウムの移行を検討した。結果を表(1)-C-4に示す

run	初期線量	pH ^{c)}	条件	PB布線量	回収灰線量	除染率^{d)} (%)
1	125	3(NA)	80°C, 30 min	54	67	43 (46)
2 ^{e)}	228	3(NA)	80°C, 30 min	76	90	39 (61)
3 ^{e)}	196	5(NA)	r.t., 15 min	71	143	36 (27)
4 ^{e)}	147	2(NA)	r.t., 20 min	24+25	n.m. ^{f)}	33 (-)
5	114	2(NA)	80°C, 20 min	34	46	30 (76)

表(1)-C-4 植物灰(広葉樹落葉)からPB布へ放射性セシウムの移行

a)単位Bq。 Run 1-3は同一サンプル、Run 4、5は同一サンプル。後者がより白い。

- b) 特にことわりがなければC法による.
- c) 硝酸(NA) 処理時の発泡はわずかであった。
- d) 布の線量基準. () 内は回収灰の線量基準.
- e)B法による.
- f) 測定せず.

先の実験結果同様に、セシウムの移行にはある程度の加熱が必要と分かった。Run 5では、回収灰の線量基準の除染率に対して、PB布基準の値がかなり低いが、これは原因のひとつにpHの値が適正 値を下回ったことが考えられる。

ファイトレメディエーションを意図した生育植物体サンプルの採取と測定

ここまでで述べてきたように、灰化するときのセシウムの空中への飛散リスクの問題、ならびに 灰からPB布への移行における効率の限界から、植物を灰にするのではなく、ある程度セシウムを経 根吸収する植物(雑草)を刈り取って一箇所に集めておいて、腐植化させることによる減容の可能 性を検討する方向へと転換した。このため、2013年夏季に生育している植物サンプルを採取してそ の線量の測定を行った。



1. 7×10^{3} Bq/kg

3. 4×10^2 Bq/kg

6.6 × 10² Bq/kg

図(1)-C-2 植物サンプルとその線量。左から、図(1)-C-1における①スギナ、②下草(葉は卵形 で輪生)、③下草(カヤツリグサ科植物)に対応する。

いずれもある程度の線量は見られたが、大きな値とは言えず、これらの植物の回収を通じた除染 も難しいと分かった。しかしながら、上記はたまたま実験地周辺に生育していた植物をサンプルと したものであり、セシウムの経根吸収量の多い植物も知られているため、そのような植物を積極的 に採用することで効率の上昇は見込めると思われる。

なお、図(1)-C-1における④降雨時に小川になる溝にあった落ち葉では、1.3×10⁴ Bq/kgと上記の スギナよりも一桁上の値が観察された。この値は、表(1)-C-1の②で示した降雨時に水の流路とは ならない場所にあった落ち葉の線量の10倍にあたる。その原因を以下のように考察する。落葉は樹 皮ほどではないにしてもリグニンなどフェノール性の成分を含み本質的にセシウムを吸着させる 機構を備えていて、度重なる雨によって水中にわずかずつ溶出されて流れてきたセシウムも取り込 んでいったのであろう。このことは、そのような場所にある落葉を集めて一箇所に集中させること で、数年の時間は必要にはなるだろうが、大仕掛けの装置を要しない除染の一方法となるのではな いかと期待される。

(1) - D【PBの分子構造の分析と最適化】

1. ITO電極上へのPBの電解析出とその構造

ITO上に一定電流を通電すると、図(1)-D-2(a)のようにITO電極上にPBが析出して電極表面が青色 に着色した。次に、ITO電極上に電解析出したPBを強塩基性水溶液に浸漬することで鉄イオンを溶 液中に溶出させ、ICP-MSにより定量した。その結果、電極表面に15 nmol/cm²のPBが析出しているこ とがわかった。また、SEMを用いてITO上のPBがどのように電解析出しているかを調べた。すると図 (1)-D-2(b)の表面観察から明らかなようにITO表面全体に層状にPBが析出していた。SEMによる断面 観察からITO上に電解析出したPB層の厚みは、およそ100 nmだとわかった。



図(1)-D-2. (a) プルシアンブルー、プルシアンホワイト、プルシアンイエローの写真及びスペクトル。(b) プルシアンブルーの断面SEM像。

2. ITO上に固定化されたPBの電気化学挙動

PB膜の酸化還元挙動を1 M KC1水溶液中でサイクリックボルタンメトリーにより確認したところ、 図(1)-D-3のような安定なサイクリックボルタモグラムが得られた。開回路電位は+0.8 V vs. SHE であった。+0.4 V vs. SHEより負の電位域では、PBが還元されてPWに変化し、膜は青色から淡青色 に変化した。一方、+1.1 V vs. SHEより正の電位域では、PBは酸化されてBGに変化し、膜は青色か ら淡い緑青色に変化した。



図(1)-D-3. ITO表面に固定化されたPBのサイクリックボルタモグラム(走査範囲:-0.2 V[~]+1.8 V vs. SHE、走査速度:50 mV/s)

10 mM塩化セシウム水溶液中においてプルシアンブルー被覆ITO電極の電位を-0.4[~]+1.4 V vs. Ag|AgC1の範囲、10 mV/sの速度で掃引した際の、700 nmにおける吸光度変化を図(1)-D-4に示す。 700 nmにおけるプルシアンブルーの吸収は、電位の負側への掃引と、正側への掃引により、減少す ることが確認された。10サイクル目における電流変化と吸光度変化を図(1)-D-5に示す。負側への 掃引においては、還元電流が流れるに伴い吸光度が低下している。正側への掃引においても、酸化 電流が流れるに伴い吸光度が低下している。すなわち、酸化還元反応と吸光度変化が対応している ことがわかる。また、酸化還元反応と吸光度変化はいずれも、化学的に可逆であった。



図(1)-D-4. 10 mM塩化セシウム水溶液中におけるプルシアンブルー被覆ITO電極の電位掃引に伴う 吸光度(700 nm)変化。



図(1)-D-5. 10 mM塩化セシウム水溶液中におけるプルシアンブルー被覆ITO電極の電位掃引に伴う 電流と吸光度(700 nm)の変化。赤色が正側、青色が負側への電位掃引に対応する。

3. ITO電極上に固定化されたPBのセシウム吸着特性の評価

PB膜のセシウム吸着特性を測定し、吸着平衡に達した時の1g当たりのPBへのセシウム吸着量を 縦軸に、溶液中に残留したセシウム濃度を横軸にしてプロットした(図(1)-D-6)。そのプロット からセシウムのPBと溶液間の分配係数を求めると、pH 5.7では8.7 × 10⁵ mL/g-PBとなった。また、 吸着平衡時の溶液に残存するセシウム濃度の逆数と1g当たりのPBに吸着されたセシウムの吸着量 の逆数をプロットすると、線形プロットが得られた。このプロットの縦軸の切片から、PBへのセシ ウムイオンの最大吸着量は35 mg/g-PB程度と見積もられた。この値は、PBの単位格子(Fe₄[Fe(CN)₆]₃) あたり平均0.25個のセシウムイオンが吸着することに相当する。



図(1)-D-6. 吸着平衡時の溶液-PB間のセシウムイオンの分配プロット (pH 5.5、約20℃)

また、分配係数と最大吸着量はいずれも、pHの上昇とともに増大し、下降とともに減少した。ただし、pHが10を超えるとPBの脱離が起こる。

4. PBの酸化還元に伴うセシウムイオン吸着挙動の変化

ITO表面に固定化したPB中の鉄イオンの酸化還元反応に伴い、PB膜へのセシウム吸着特性がどの ように変化するかを検討した。吸着平衡に達したPB(吸着量36 mg/g-PB)に一定の電位を一時間印 加し、印加前後の溶液中におけるセシウムイオン濃度の変化をICP-MSにより測定した。

PBを+0.4 V vs. SHEで還元しても、セシウムイオンの放出や取り込みはほとんど起こらなかった。 すなわち、還元による取り込み量の増大は必ずしも期待できないことが明らかとなった。一方、+1.3 Vで酸化すると、セシウムイオンがほぼすべて放出された。セシウムイオンの放出は主に、BGの格 子内部が正電荷を帯びることでセシウムイオンと静電的に反発するためだと考えられる。したがっ て、PBによるセシウムイオンの吸着回収に際しては、PBがあまり酸化されないように注意する必要 があると結論できる。

(1) - E【除染土壤を用いた植物栽培】

発芽試験結果

福島県飯舘村深谷地区の水田土壌に本研究プロジェクトで開発した除染プロセスを適用した「除染土壌」と、プロセスを適用する前の「除染前土壌」で比較を行った。

まず、除染土壌のEC(電気伝導度: electric conductivity)を測定したところ除染前と比べて 10倍以上の値に達していることが明らかになった。また、除染プロセスによって土壌のpHが小さく なることが判明した(表(1)-E-1)。これは除染プロセスの際に土壌に添加する肥料や酸の影響で あり、肥料成分が除染土壌内に残留している為と思われる。

表(1)-E-1 発芽試験に使用した土壌

	除染前水田土壤	除染土壤
放射能濃度	52000 Bq/kg	4826 Bq/kg
(Cs137+Cs134)		
EC (電気伝導度)	164 μS/cm	$2700 \ \mu \mathrm{S/cm}$
рН	5.6	2.7

除染前水田土壌と除染土壌の発芽試験の結果を図(1)-E-2,3に示す。除染前土壌ではソルガム、菜の花ともに発芽が確認されたのに対して、除染土壌では2種類とも発芽は確認できなかった。



図(1)-E-2 発芽試験結果(ソルガム)



C: 除染後水洗浄でEC低減土壌 還元 (発芽試験期間: 2013年5月8日~5月13日) 図(1)-E-3 発芽試験結果 (菜の花)

これは除染土壌のEC(電気伝導性)が高すぎることが問題であると考え、除染土壌を水洗浄した ところ、洗浄によってECとpHが除染前土壌に近い値になっていることが確認された。この洗浄済み 除染土壌で再度発芽試験をおこなったところ、ソルガム・菜の花ともに発芽が確認できた。以上の 結果より、除染土壌のECを下げる対策が植物生育には必要であると考えられる。

栽培試験結果

栽培試験では「除染土壌」と「除染前土壌」の2種類に加えて、「除染土壌と市販土壌の混合物 (1:1)」も使用した。栽培試験に使用した土壌の性質を表(1)-E-2に示す。発芽試験の結果を踏まえ、 除染土壌は予め水洗浄を行った。栽培試験に使用した除染土壌は発芽試験に使用した土壌とは別バ ッチであるため放射能濃度が異なっている。

	除染前水田土壤	除染土壤+市販土壤(1:1)	除染土壤
放射能濃度	52000 Bq/kg	10000 Bq/kg	12000 Bq/kg
EC(電気伝導度)	84 μS/cm	460 μS/cm	570 μS/cm
pН	6.0	5.8	4.6

表(1)-E-2 栽培試験に使用した土壌



成長せず

図(1)-E-4 栽培試験結果(20日後)



図(1)-E-5 栽培試験結果(57日後)

植物の栽培結果を図(1)-E-4,5,6に示す。まず除染土壌100%で生育した場合、成長したのはソル ガムとそばの2種類であった。稲は他2種の土壌に比べて生育不良であり、菜の花・はつか大根に関 しては成長が確認できなかった。その一方で、除染前土壌+市販土壌(1:1)では5種類すべての植物 が順調に生育した。除染前土壌100%と比較しても問題なく成長していると考えられる。この結果 から、植物栽培ができる土壌と除染土壌を混合することによって植物は生育可能であると言える。

実際の農地で除染プロセスを適用する場合を考える。通常の耕運では土壌は15~20cmの深さまで 撹拌されるため、農地の表土5cmをはぎ取って除染プロセスを適用してから農地に還元した場合、 土壌全体の中の除染土壌の割合は25~33%となる。肥料の調整などは必要であろうが、農業生産の 再開は可能であると考えられる。以上より、除染土壌を用いた植物生育には、除染土壌の洗浄(EC の調整)および土壌の撹拌が重要であることが明らかになった。

秋植えそば(栽培47日後)

除染土壤



除染土壤+市販土



除染前土壌



稲(栽培147日後)

除染土壌



図(1)-E-6 そば・稲の成長比較

除染土壤+市販土



除染前土壤



5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

平成24年度は汚染土壌から放射セシウムを脱離・抽出する手法をベンチスケールにて確立した。 効率的なセシウム脱離に重要な肥料・酸の種類、加熱温度などの条件を精査した。また、実用規模 を想定したプロトタイプ除染装置を設計・試作し、土壌50kg規模の除染試験に成功した。平成25年 度には小規模分散型の土壌除染技術の実用化に向け、要素技術の更なる大幅な改良を成し遂げた。 土壌抽出液の繰返し利用やセシウム吸着剤の運用方法の改善によって、土壌中の放射性セシウム回 収プロセスのコスト・環境負荷を大幅に低減できることを明らかにした。更にプロトタイプ装置に よる100-200kg-土壌スケールの除染試験を行い、小規模分散型除染プロセスを想定した実用性の高 い試験データが得られた。また、本プロジェクトで開発したセシウム除染布に固定化されているプ ルシアンブルー(PB)の様態を分析し、除染布の更なる改良に成功した。そして、除染プロセスで処 理した土壌に未処理の土壌を混合することによって、良好な植物生育が可能であることを5種類の 植物栽培試験で明らかにした。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

○小規模分散型セシウム回収プロセスの確立

高度に汚染された水田土壌(約2~5万Bq/kg)の放射能濃度を最大90%低減することに成功した。物理的な分級と科学的な抽出を併用した新規の手法であり、脱離が困難とされる水田土壌であっても除染可能であることを示したことは、今後の除染事業において有用であると思われる。 実験規模も本研究が示す小規模分散型プロセスを想定した規模(汚染土壌200kgスケール)の試 験に成功している。汚染土壌100Lにプロセスを適用すると、90Lの除染土壌を農地に還元、10Lの 土壌微細粒子は分離して貯蔵/資源化、セシウムを回収したPB固定布は焼却して微量の灰として 貯蔵、肥料溶液は繰返し利用が可能であり、最終的には元の汚染土壌から10倍以上、放射性物質 減容化が可能であると分かった。

〇安価で丈夫なPB固定布の量産工程を確立

布状の材料は、roll-to-roll方式による加工が可能であるためライン生産に向いていることを利 用し、PB固定布の量産工程を確立した。PBとなじみやすい不織布を用いることで、生産ライン上で も、PBが不織布へ固定化された。量産化されたPB固定布の特徴は、以下の通りである。

- 1)手作業で丁寧に試作した除染布と同程度のセシウムイオン回収能力を有する。
- 2)2種類の原料溶液へ不織布を順次浸すだけの簡便な生産方法である。
- 3)得られた吸着材は軽くて丈夫であり、PBが脱落しにくい。

4) 切断も容易で、様々な大きさ・形にしやすい。

5) 従来品に比べ低コスト化が見込まれる。

PB固定布はシート状、ロール状など多様な形態に加工でき、水、土壌、下水汚泥、焼却灰などの除 染への活用が期待される(図(1)-B-16, 17)。





PBは繊維表面に固定化

図(1)-B-17、PBを固定化した不織布(右) と未処理の不織布(左)のSEM画像

図(1)-B-16、量産型PB固定布

〇化学的安定性の改善

フェロシアン物イオン([Fe(CN)₆]⁴⁻)とFe³⁺から構成されるPB(Feフェロシアニド)は化学的酸 化に比較的弱いため、現状のプロセス以外へ適用する際には、化学的安定性の向上が必要である。 そこで、[Fe(CN)₆]⁴⁻と対になる金属イオンを変えたプルシアンブルー類縁体(PBA)を布上で合成 し、PBA固定布を新規に作成した。PB固定布と比較して、PBA固定布では、同程度の吸着能($Q_{max} > 0.8$ mg/g、K_L~5.0×10⁴ mL/g)を有しながら、化学的安定性の向上に成功した(図(1)-B-18)。 PB固定布の特徴を持ち、かつ化学的安定性が高いPBA固定布の量産工程も確立している(図 (1)-B-19)。



図(1)-B-18、PBA固定布のセシウム吸着等温線



図(1)-B-19、量産型PBA固定布

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

Tetsu Tatsuma, Yoshinori Kuroiwa, Kazuyuki Ishii, Kazuaki Kudo, and Akiyoshi Sakoda, "Uptake and Electrochemical Ejection of Cesium Ion by a Prussian Blue-Modified Electrode" Chemistry Letters, 印刷中.

<その他誌上発表(査読なし)>

 1)「低コストな放射性セシウム除染布の開発」石井和之、小尾匡司、赤川賢吾、藤井隆夫、藤田 洋崇、高橋勇介、黒岩善徳、市原孝之、榎本恭子、立間徹、工藤一秋、迫田章義 配管技術, vol. 55, 1-4 (2013)

 2) "ITO電極に固定化したプルシアンブルーのセシウム吸着特性" 技術職員等による技術報告集(東京大学駒場), Vol. 9, 13-18 (2013).

(2) 口頭発表(学会等)

PBAST6, NTUH International Convention Center, Taipei, May 20-23, 2012

1) Kazuyuki Ishii, Hirotaka Fujita, Masashi Obi, Kazuaki Kudo, Tetsu Tatsuma, Takao Fujii and Akiyoshi Sakoda*

A Challenge to the Removal of Radioactive Cesium Deposited in the Environment By Using Fiber-supported Prussian Blue

日本吸着学会 (産業技術総合研究所 つくばセンター中央、2012年11月14日~15日)

2) 〇藤田洋崇、藤井隆夫、小尾匡司、石井和之、迫田章義(東大生研)

プルシアンブルー担持繊維へのセシウムの吸脱着速度

3) 〇小尾匡司、石井和之、藤井隆夫、工藤一秋、立間 徹、迫田章義(東大生研) 環境中からの放射性セシウム除去を目指した繊維固定化金属フェロシアニドの開発

環境放射能除染学会 第2回研究発表会(船堀ホール、2013年6月5日~7日)

4) 迫田章義・石井和之・工藤一秋・立間徹・赤川賢吾・小尾匡司・藤田洋崇・藤井隆夫・黒岩義 徳・高橋勇介(東京大学生産技術研究所)・佐藤理夫・島長義(福島大学共生システム理工学類) 小規模分散型セシウム回収プロセスの実用化

化学工学会 盛岡大会2013(3支部合同大会)(岩手大学人文社会科学部、2013年8月8日~9日) 5) 〇宮島 理紗(明治大理工)・藤田 洋崇 ・笹野 大海 ・藤井 隆夫 ・迫田 章義(東大生研) 低pH および高濃度カリウム存在下でのプルシアンブルーのセシウム吸着特性

環境科学会 2013年会(静岡県コンベンションアーツセンター「GRANSHiP」、2013年9月3日〜4日) 企画シンポジウム「小規模分散型放射性セシウム回収プロセスの実用化に向けて」

- 6) ①「環境省環境研究総合推進費『担体固定化吸着剤を用いた環境中からの小規模分散型セシウ ム回収プロセスの実用化』の紹介」迫田章義(東大・生研)教授
- 7) ② 基調講演「福島第一原発事故から2 年経ってわかってきた環境中の放射能動態」中西友子 (東大院・農) 教授
- 8) ③ 基調講演「除染の現状」佐藤理夫(福島大・理工)教授
- 9) ④「放射性セシウム除染布の開発」石井和之(東大・生研) 教授
- 10) ⑤「プロトタイプ装置による汚染土壌からの放射性セシウムの除去・回収」高橋勇介(東大・ 生研)特任研究員
- 11) ⑥「プルシアンブルーのセシウム吸着条件の検討」黒岩善徳(東大・生研)技術専門職員
- 12) ⑦「プルシアンブルーへのセシウムの吸着速度」藤田洋崇(東大・生研)助教
- 13) ⑧「福島県内の土壤中放射性セシウム濃度計測」島 長義(福島大・理工)特任研究員
- 14) ⑨「植物灰中放射性セシウムのPB 固定化布への移行」工藤一秋(東大・生研)教授
- 15) ⑩「除染土壌による植物栽培」小平史圭(福島大・理工)学生

第27回日本吸着学会研究発表会(千葉大学けやき会館、2013年11月21日~22日)

- 16) 〇藤田洋崇, 宮島理紗, 笹野大海, 迫田章義(東大生研)
- 高濃度カリウム存在下でのプルシアンブルー粒子のセシウム吸着平衡・速度
- 17) 迫田章義, 石井和之, 工藤一秋, 立間徹, 赤川賢吾, 小尾匡司, 藤田洋崇, 藤井隆夫, 黒岩
- 善徳, ○高橋勇介(東大生研)島長義, 佐藤理夫(福島大)
- プルシアンブルー添着布を用いた土壌中の放射性セシウム回収プロセス

第48回水環境学会年会(東北大学川内北キャンパス、2014年3月17~19日)

- 18) 〇迫田章義,石井和之,工藤一秋,立間 徹(東大生研)
- 担体固定化吸着剤を用いた環境中からの小規模分散型セシウム回収プロセスの開発
- ~ プルシアンブルー添着布を用いた土壌中の放射性セシウムの回収~
- 19) 〇藤井隆夫, 迫田章義(東大生研)
- コメヌカ炭化物の高機能特性に関する検討

(3) 出願特許

1)「放射性セシウム吸着材およびその製造方法、ならびに該吸着剤による環境中の放射性セシ ウムの除去方法」石井和之、小尾匡司、赤川賢吾、工藤一秋、立間徹、迫田章義 特願2011-179871

2) 2012年度に、上記をPCT国際出願 PCT/JP2012/070844

 3)「放射性物質で汚染された土壌の除染方法及び除染装置」石井和之、迫田章義、藤井隆夫、 高橋勇介、藤田洋崇、工藤一秋、立間徹、小尾匡司、佐藤理夫、島長義
特願2013-261750 (4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの)

環境科学会 2013年会(静岡県コンベンションアーツセンター「GRANSHiP」、2013年9月3日~4 日)

企画シンポジウム「小規模分散型放射性セシウム回収プロセスの実用化に向けて」

(5) マスコミ等への公表・報道等

・ 記者会見「低コストな除染材の大量供給が可能に 一放射性セシウム除染布、量産工程を確
立一」平成24年11月27日 <u>http://www.u-tokyo.ac.jp/public/public01_241127_j.html</u>

・記者会見「雨どいの放射能汚染水を飲料水基準値以下に一放射性セシウム除染布を開発一」
平成24年5月28日 <u>http://www.u-tokyo.ac.jp/public/public01_240528_j.html</u>

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

(2) 枝葉・樹皮等からのセシウムの脱離・脱着

石巻専修大学 高崎研究室

高崎みつる

平成24~25年度累計予算額:7,800千円(うち、平成25年度予算額:3,900千円) 予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

放射能の高い地区で、後背地の山林や里山から放射能移動はどういった経路で起こるかを検討した. 枝葉・樹皮等に付着または結合したセシウム等の放射能は、事故直後の早い期間は降雨で樹幹 を伝わり地面へ流れることが、多くの測定結果等から推されている.

H25年度研究では、〇山林や里山などの斜面土壌から、降雨時に山林や里山斜面から沢を伝わ り源流へ運ばれる放射能の評価を行った.また最終的に川によって運ばれる放射能の蓄積サイトと して河床付着物現地試料の測定を行った.河川河床付着物現地試料対象は二つで、礫付着物と、ヨ シなど水棲植物冠水部の草体付着付着物および沈木表面付着物で、いずれもシルト状微細濁質が付 着した.

H25年度研究検出放射能の全てはセシウム134,セシウム137だった.これらは、河川水中に溶 存状態で運ばれる訳で無い.セシウム輸送形態は微細な濁質付着によって運ばれていた.水生植物 検出放射能は、測定後に水生植物をよく水洗いすることで検出下限以下となる.これは付着濁質が 放射能要因だったことを示す.河川を移動する放射能は、田畠や山林、里山など広大な面積に広が る放射能が微細濁質等粒子状の状態で水系を通し運ばれていく状況が明らかだった.

ことに里山山林にストックされている放射能移動が大きかったのは、大雨出水時であった.出 水に含まれる濁水は里山山林土壌表層を浸食し、土壌表層の高含有放射能を下流へと運ぶ現実が示 された.

大雨降雨を含む現地調査を基に、3つのシナリオでいわき市を除く浜通り(阿武隈山地の分水 嶺を境に東側=太平洋側)の山林や田畠から運ばれる放射能輸送量を試算した.

試算結果は、100mm程度の大雨1回で数兆Bqを超えるCsが阿武隈山地から川に流れ出す可能性を 示すレベルであった.

[キーワード]

放射性セシウム、放射能移動、里山山林、田畑牧野、樹木落葉、大雨出水、濁水、河川、源流域、 河床付着物

1. はじめに

枝葉・樹皮等からのセシウムの脱離・脱着の検討は、除染後の再汚濁可能性に関する評価とした 調査を中心に本業務を行った.

調査結果は、飯舘村の「避難指示解除準備区域」においても、かなり高い値の放射線量が里山、

山林斜面より供給される可能性が示された.その全てが、枝葉・樹皮等からのセシウム脱離・脱着 由来では無いことが今回の調査で明らかになった.高い放射線量のエリアは一定のルールや条件で 存在しているように思えるが、今後の調査継続は必要となる. 調査結果からは、枝葉・樹皮等か らのセシウム脱離・脱着由来のセシウム由再汚染を抑止する方策が示された.

2. 研究開発目的

本研究では、除染作業の対象から外されている広大な面積の里山・山林や田畠・牧野に降下した 放射能の減衰/変動の基本的な動きを捉ようとしている.樹木や枝葉の付着放射能も倒木や落葉で 土壌に戻る.

源流域を主なフィールド調査対象に、土壌へ効果した放射能と降下放射能が一旦樹木などで緩衝 された後の挙動を里山・山林や田畠・牧野からの放射能移動と重ね、その動態を考察する.

本研究のゴールは、原発事故由来の里山・山林や田畠・牧野へ降下した放射能の移動への支配的 要因の有無、支配的要因と思えるイベントを見いだせればそれを対象に、イベント発生時放射能移 動量の概要を試算することである.

3. 研究開発方法

原発事故の影響で放射能降下物を受けた阿武隈高地の飯舘村を主なる対象として調査を行った. 放射能測定は原発事故後2年目と3年目の樹木落ち葉、河床付着物、里山山林の斜面表層土壌およ び表層下土壌と平水時河川水である.一方、降雨時に山林や里山斜面から沢を伝わり源流へ運ばれ る山林や里山など斜面土壌表層と表層下層を採取し放射能測定を行った.平水時の川が運ぶ放射能 は河川流水中から検出することは出来なかった.平水時の流水中に僅かに含まれる微細濁質やSSに 放射能は含まれていた.平水時の流水中を運ばれる放射能蓄積サイトとして河床付着物に着目した. 対象は三つで、礫(生物膜)付着物と、ヨシなど水棲植物の冠水した草体(生物膜)付着の付着物 および沈木表面(生物膜)付着物でいずれも出水直後に付着物剥離が起こった後、付着生物膜の発 達に伴いシルト状微細濁質付着が進行したものである.

また2013年10月台風26号に伴う大雨で出水した源流域河川と沢および渓流を対象に出水時の濁 水を採取し、濁水中放射能測定も行った.

大雨によって里山・山林や田畠・牧野土壌が浸食され土壌表層の濁質は川へ運ばれる. 濁質輸送 に伴う濁質中放射能は実測値から外挿出来る.降雨状況と川の出水レベル、河川流量は現地データ 入手が出来なかったため推論した.試料中放射能値を実測値とし、河川流況の変化や流域への降雨 状況と出水レベルは、4つのシナリオから推論した.4つのシナリオに基づき大雨出水時に里山山 林や田畠牧野から源流域水系へと運び込まれ河川下流へ運ばれる放射能輸送量を評価した.

4. 結果及び考察

里山・山林地区の安全評価に用いられる線量(μS/hr)は、土壌地表面・地表面直下土壌層の放 射能(Bq/kg)と合致していない場所が多い事実が示された(図2-1)と(図2-2)を参照.



図(2)-1 法線1の地表土壌Cs分布 起点は里山の始まる屋敷敷地の山裾で頂上へ向かう 10m間隔で測定 (Bq/kg)



長泥地区曲田の民家背後の里山斜面を対象に、図2-1、図2-2と同じ場所で地表面土壌表

面と土壌表面直下10cm層の放射能測定を行った.対象の斜面は民家背後地の里山・山林によく見

られる特徴を有していた.斜面の起伏は一定勾配では無く、斜面途中に凸凹や変曲点などを持つ 地勢であった.斜面途中に凸凹や変曲点箇所での土壤深さ方向放射能分布の測定結果では、土壌 表面下10cm付近にも放射能汚染の大きな土壤層の存在が示された.降雨によって土壌表層の放射 能が移動した影響と考えラレそうだ.このように土壌表面直下の層が、土壌表層より大きな放射 能を示していた.この点で里山・山林斜面土壌層の放射能は田畠で報告された傾向と異なってい た.



図(2)-3 長泥地区曲田の民家背後の里山斜面土壌放射能調査結果

樹林の落葉と新緑の比較からは図 2-4 に示す落葉樹林の落葉中放射能に認められる様に、原発 事故翌年(2012年)の落葉が、3年目(2013年)落葉より低い結果が示された.



図(2)-4 広葉樹(2012年と2013年の森林落葉比較)、針葉樹の新旧枝葉の含有放射能の 比較 測定はNAI、1Lマリネリ容器で室内乾燥させた枝葉を測定

(2013年) 杉林の新緑葉は、事故後3年を経た落葉;15万Bq/kgと比べ、低い放射能;3万Bq/kgを示していた.今後事故時に茂っていた常緑樹の落葉が進むことで、常緑樹林帯から地表への 放射能負荷が大きくなることは確実となろう.

河川流水中の放射能測定も含め、本研究の測定に用いたNAI検出器での放射能検出下限は凡そ 4 Bq/kg程度だった.河川流水、落葉・新緑、河床付着物、土壌など測定対象全てで検出された 放射能形態はK-40と、他は全てセシウム134,セシウム137となっていった.

放射能検出下限を前提に考えると、本研究で測定した河川水中放射能は、溶存状態で運ばれる訳 では無い傾向は明らかだった.平水時の清澄な源流河川を沈殿操作または簡易濾過した後の試料 からは、NAI検出器で放射能検出が出来なかった.これから、河川中のセシウム輸送形態は微細 な濁質に付着したセシウムが運ばれていると推すことができた.水生植物付着物から検出した放 射能を測定後、水生植物の付着物をよく水洗いして付着物を剥離させ濁質を落とし再分析した例 からは、全ての河床付着物担体(礫、水草、沈木)からの放射能は不検出となった.この事実は 河川を移動する放射能が、里山・山林や田畠・牧野など広大な面積に広がる土壌中などに含まれ る微細濁質であること、これが水で運ばれる(水系を通して運ばれていく)放射能負荷の原因と 見ることができた. 里山・山林や田畠・牧野など広大な面積に分布している放射能が微細濁質 の形態で土壌などに保持されていることから、土壌表面浸食が起こるような大雨時に大きな放射 能移動が起こると予想出来る.最終的に大雨で浸食された里山・山林や田畠・牧野の土壌は流域 中の流れに乗って運ばれていく仮説が示唆された.台風時の大雨の中で行った出水時調査から、 茶色に濁った源流河川に大量の放射能が含まれ、セシウムの河川移動を観察することが出来た. この観測結果から、先の仮説は事実であって、大雨時に起こる流域土壌の浸食は大量の放射能を 里山・山林や田畠・牧野など広大な面積から下流へ運ばれる実態が明らかとなった.



図(2)-5 台風26号による河川増水前後と高濁度条件下での河川水と沢水中の放射能 Cs (134+137) Bq/m³

表1と表2に示す様に、台風26号大雨だけによるセシウム輸送量を福島県阿武隈高地の太平洋 側集水域(いわき市は除外)だけを対象に試算した結果、凡そ2兆ベクレル以上12兆ベクレル 程度の放射能移動が起こっていると予想出来た.里山・山林や田畠・牧野など広大な面積に降っ た放射能全量に比べ、台風26号大雨で運ばれた放射能は極々僅かな量に過ぎない.

下流へ運ばれた放射能は最終的に河口から沿岸へ達し、沿岸域で拡散し輸送されていく.土壌 微粒子に結合したセシウムは川で運ばれ、海へと拡散していくことになる.放射能の沿岸拡散分 布は微細濁質の沿岸域での分布と良く似た(同じような)形態を示すだろう. 表(2)-1 阿武隈高地稜線から海側の集水域(浜通全域からいわき市を除いた面積) を対象に計算した大雨で川を通したCs移動総量Bq/降雨 ※Cs移動総量とは、河川 を介した森林・里山・牧野など面的に広がる放射能供給源からのCs輸送総量を表す

いわき市除外の浜通	単位 1/億 Bq	
Scenario1	河積断面と流速;1	河積断面と流速;2
源流Cs実測2	110,051	122,590
Scenario2	ハイドロ流量1	ハイドロ流量2
ハイドロ近似	33,869	42,947
Scenario3	ダム水位1m上昇	ダム水位1.5m上昇
源流Cs実測值	11,806	19,156
沢水Cs実測値	22,498	68,299
Scenario4	流出係数1/2.3	流出係数 1/1.7
源流Cs実測值1	23,701	32,067
源流Cs実測値2	25,636	34,691
沢水Cs実測値1	30,110	40,734
沢水Cs実測値2	91,404	123,665

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

里山・山林地区の安全評価に用いられる線量(μS/hr)は、土壌地表面・地表面直下土壌層の 放射能(Bq/kg)と合致していない場所が多い事実が示された.今回放射線量と放射能測定を行 った里山・山林のように斜面の起伏が続き、斜面途中の凸凹や変曲点などを持つ地勢の箇所での 空中線量と土壌深さ方向放射能分布の測定結果では、土壌表面下10cm付近にも放射能汚染の大き な土壌層の存在を示した.この点で田畠での報告と異なる.更に、樹林の落葉と新緑の比較から は落葉樹林の落葉中放射能は、原発事故翌年(2012年)の落葉が、3年目(2013年)落葉より低 い結果が示された.(2013年)杉林の新緑葉は、事故後3年を経た落葉;15万Bq/kgと比べ、低 い放射能;3万Bq/kgを示していた.今後事故時に茂っていた常緑樹の落葉が進むことで、常緑 樹林帯から地表への放射能負荷が大きくなることは確実となろう.

今回放射能分析に用いたNAI検出器での検出下限は凡そ4Bq/kg程度だったが、放射能の形態 はK-40を除けば、他は全てセシウム134,セシウム137であった.これらは、河川水中に溶存状態 で運ばれる訳では無い.平水時の清澄な源流河川を沈殿操作または簡易濾過した後の試料からは、 NAI検出器で放射能検出が出来なかった.これから、河川中のセシウム輸送形態は微細な濁質に 付着したセシウムが運ばれていると推すことができた.水生植物付着物から検出した放射能を測 定後、水生植物の付着物をよく水洗いして付着物を剥離させ濁質を落とし再分析した例からは、 全ての河床付着物担体(礫、水草、沈木)からの放射能は不検出となった.この事実は河川を移 動する放射能が、里山・山林や田畠・牧野など広大な面積に広がる土壌中などに含まれる微細濁 質であること、これが水で運ばれる(水系を通して運ばれていく)放射能負荷の原因であること は明らかとなった. 里山・山林や田畠・牧野など広大な面積に分布している放射能が微細濁質 の形態で土壌などに保持されていることから、土壌表面浸食が起こるような大雨時に大きな放射 能移動が起こると予想出来る.最終的に大雨で浸食された里山・山林や田畠・牧野の土壌は流域 中の流れに乗って運ばれていく仮説が示唆された.台風時の大雨の中で行った出水時調査から、 茶色に濁った源流河川に大量の放射能が含まれ、セシウムの河川移動を観察することが出来た. この観測結果から、先の仮説は事実であって、大雨時に起こる流域土壌の浸食は大量の放射能を 里山・山林や田畠・牧野など広大な面積から下流へ運ばれる実態が明らかとなった.

台風26号大雨だけによるセシウム輸送量を福島県阿武隈高地の太平洋側集水域(いわき市は除 外)だけを対象に試算した結果、2兆ベクレル以上12兆ベクレル程度の放射能移動が起こって いると予想出来た.里山・山林や田畠・牧野など広大な面積に降った放射能全量に比べ、台風26 号大雨で運ばれた放射能は極々僅かな量に過ぎない.

下流へ運ばれた放射能は最終的に河口から沿岸へ達し、沿岸域で拡散し輸送されていく.土壌微 粒子に結合したセシウムは川で運ばれ、海へと拡散していくことになる.放射能の沿岸拡散分布は 微細濁質の沿岸域での分布と良く似た(同じような)形態を示すと想定出来た.

(2)環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究により得られた成果より、「森・川・海」の連携は原発事故由来セシウム移動にも適用出 来る結果となった.

里山・山林や田畠・牧野など広大な面積には除染不可能な状況でセシウムがストックされていて、 大雨時に河川へと流れ込む事実が確認された.この事実を更に確認する必要があるか否かは行政の 判断次第である.いずれにしても、本研究結果は『海は放射能最終処分場所』となることを明確に 示している.広大な面積の除染不可能の放射能降下物が海洋拡散しないよう積極的対策へ少しでも 早く踏み出す必要があろう.

出水を河道内で一時的に弱め、濁質の一部を沈殿させることは可能である. 溜め池、砂防ダム、 大形ダムがその任に当たる様に思える.しかし、河川管理の第一義的な目的は明確に洪水防止であ り、河川中に微細濁質抑留システム構築等を考えることには無理がある.ダム湖底質などに放射能 含有濁質が含まれることは、多目的ダムの利水を考えると水利用の本質を損なうことに繋がる.

沿岸域への放射能拡散は、最終的に沿岸生態系への影響、魚介類資源流通の健全化抑止へ負の遺 産として働くだろう.今水産資源流通の担保や生態系への放射能圧力の軽減策を講じることは極め て大切な責務と思える.その為には、河口域(行政区分は明らかでは無い)に波浪高潮時にも底層 撹拌の起こらない深さ(水深10m以深)の深堀に、海藻類を付着させた傾斜板沈殿装置などを設置 するなどで、河川由来微細濁質抑留捕捉効果を上げ、回収を行うなど現実的な手法見当も重要にな るだろう.

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1)誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表(査読なし)>

1)「低コストな放射性セシウム除染布の開発」石井和之、小尾匡司、赤川賢吾、藤井隆夫、藤田 洋崇、高橋勇介、黒岩善徳、市原孝之、榎本恭子、立間徹、工藤一秋、迫田章義 配管技術, vol. 55, 1-4 (2013)

(2) 口頭発表(学会等)

特に記載すべき事項はない

(3) 出願特許

1)「放射性セシウム吸着材およびその製造方法、ならびに該吸着剤による環境中の放射性セシ ウムの除去方法」石井和之、小尾匡司、赤川賢吾、工藤一秋、立間徹、迫田章義 特願2011-179871

2) 2012年度に、上記をPCT国際出願 PCT/JP2012/070844

 3)「放射性物質で汚染された土壌の除染方法及び除染装置」石井和之、迫田章義、藤井隆夫、 高橋勇介、藤田洋崇、工藤一秋、立間徹、小尾匡司、佐藤理夫、島長義
特願2013-261750

(4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの)

環境科学会 2013年会(静岡県コンベンションアーツセンター「GRANSHiP」、2013年9月3日~4 日)

企画シンポジウム「小規模分散型放射性セシウム回収プロセスの実用化に向けて」

(5) マスコミ等への公表・報道等

・ 記者会見「低コストな除染材の大量供給が可能に 一放射性セシウム除染布、量産工程を確
立一」平成24年11月27日 http://www.u-tokyo.ac.jp/public/public01_241127_j.html

・記者会見「雨どいの放射能汚染水を飲料水基準値以下に一放射性セシウム除染布を開発一」
平成24年5月28日 http://www.u-tokyo.ac.jp/public/public01_240528_j.html
(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

(3) 福島県内各地の環境試料の収集と分析(福島大学)

福島大学

教授 佐藤理夫

特任研究員 島 長義

平成24~25年度累計予算額:17,956千円(うち、平成25年度予算額:8,726千円) 予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本業務の主題である小規模分散型の除染技術の開発と実用化、土壌除染のための処理条件の検討、 プロトタイプ装置を用いた実証試験で使用する土壌選定のため放射性核種に汚染された土壌の採 取と土壌中の放射性セシウム濃度測定を行った。平成24年度は、国立大学法人福島大学構内(4地 点)、福島市渡利地区の畑、福島県飯舘村村内の飯樋地区の水田、深谷地区の水田において土壌を 採取し分析を行った。放射性核種の深さ方向での存在状況を確認するため福島大学構内(共生シス テム理工学類共通棟裏の土手)、福島市渡利地区の2地点で土壌中放射性セシウムの分布調査を行 った。その結果、表層から深さ5cmの層に放射性セシウムが存在している事を確認した。これら結 果を考慮し土壌の採取は、表層から限界深度5cmの条件で行う方針とした。各地点で採取した土壌 の分析の結果、全ての試料が1万Bq/kgを超える高い放射性セシウム濃度を示した。その中でも飯舘 村深谷地区水田土壌は、約4万Bq/kgという最も高い値を示した。放射性セシウム濃度が最も高く、 実証試験装置設置場所からも近いことから深谷地区水田を本プロジェクトにおける放射性セシウ ム汚染土壌の採取地点と設定した。平成25年度は、この深谷地区水田土壌の基礎データの取得を行 った。分析では、鉛直方向における放射性セシウムの分布調査を行い、深谷地区においても表層か ら深さ5cmの土壌中に放射性セシウムが存在していることを確認した。本プロジェクトでは、除染 処理後土壌を農地に戻し、中間貯蔵施設に保管する土壌の減量化や農業生産への利用を考えている。 農作物生産では、土壌の電気伝導率、pHは注意すべき項目であることから除染処理前後の土壌中の これら値の変化について基礎データを取得した。また、手動式土壌試料採取器で採取した土壌を用 い、除染処理後土壌を農地に戻す状況を再現した実験を行い、放射性セシウム濃度、電気伝導率、 pHの変化についての基礎データを蓄積した。最後に本プロジェクトで使用したγ線検出器の測定特 性調査を平成24年度、平成25年度にかけて行いデータ化した。

[キーワード]

放射性セシウム濃度、土壌、除染処理、γ線検出器測定特性

1. はじめに

2011年3月11日に発生した東日本大震災によって東京電力株式会社福島第一原子力発電所は冷却 機能を失った。その結果、一般環境中への放射性核種の漏洩を防ぐことが出来ず、放射性核種によ る一般環境の大規模汚染を引き起こした。原子力発電所の事故により、福島県に住む国民は、地震 の被害、津波による被害だけでなく放射性核種による汚染の被害を受けた。現在、福島県民は地震、 津波の被害への対応だけでなく放射性核種による汚染に対しても対応しなければならない困難な 状況に置かれており、放射性核種による汚染のため自治体規模で避難を余儀なくされている地域も 存在している。それら地域や県民の生活圏において放射性セシウムの汚染を受けた地域では、除染 作業が進められている。住民の生活圏だけでなく、水田、畑等農地の汚染が問題となっており農地 の除染法の検討と技術の確立が求められている。

2. 研究開発目的

本業務の主題である小規模分散型の除染技術の開発と実用化を行うにあたり、放射性核種(放射 性セシウム)に汚染された土壌が必要となる。福島県内において放射性セシウムに汚染された土壌 の採取と放射性セシウム濃度測定を行い、業務で使用する土壌の選定と土壌中の放射性セシウム分 布状況の調査を行う。

3. 研究開発方法

土壌の採取は、地権者の許可が必要となることから地権者の了承が得やすい採取可能場所の選定 と採取した土壌の放射性セシウム濃度の測定を行った。平成24年度は、国立大学法人福島大学構内、 福島大学共生システム理工学類大学院生の所有する福島市渡利地区の畑、福島県飯舘村内の水田を 採取場所とした。平成24年度活動の中で、飯館村深谷地区において地権者から水田土壌採取の許可 を頂き、この地点の土壌分析の結果、本プロジェクトで採取してきた土壌の中で最も放射性セシウ ム濃度が高いという結果が得られた。また、プロトタイプ装置設置場所から近く、土壌採取場所と しての利点が多いことから本プロジェクトにおける放射性セシウム汚染土壌の採取地点と設定し た。平成25年度は、この深谷地区水田土壌の基礎データの取得を行った。

<u>土壌処理と測定</u>

採取した土壌試料は、環境試料採取法(文部科学省,1983)に基づき105℃に設定した乾燥器内 で乾燥させた後、放射性セシウムの濃度測定を行った。測定は、γ線測定器であるNaI(T1)検出器 (ATOMTEX, RKG-AT1320A)を用い、ソフトウェア(ATOMTEX, ATMA)で解析を行った。マリネリ容 器の規定量に満たない試料量で測定し得られた値は、本研究で提示する補正式を用いて補正を行っ ている。

(3-A) 【福島大学構内ならびに福島市渡利地区の土壌試料の採取と分析】

土壌試料の採取法の検討ならびに放射性セシウムの沈着状況を確認することを目的とし福島大 学構内、福島市渡利地区において土壌の採取を行った。福島大学構内での土壌採取場所を図(3)-1 に示す。

(A)福島大学共生システム理工学類共通棟裏の土手(N 37°40′54″, E 140°27′15″)では、鉛 直方向に試料を採取し深さ方向の放射性セシウム分布状況の調査を行った。採取範囲として20cm× 20cmの面積を取り、表層に生育している植物を取り除いた。採取予定箇所の左隣に深さ20cm程度の 穴を掘り、採取予定箇所の左断面から0-2cm、2-4cm、4-6cm、6-8cm、8-10cmの深さ間隔で土壌を表 層から削り取り試料とした。試料採取前の状況を図(3)-2、試料採取後の状況を図(3)-3に示す。図 (3)-2の四角で囲まれた箇所が採取地点である。採取した土壌試料を乾燥させ、放射性セシウムの 濃度測定を行った。



(http://www.fukushima-u.ac.jp/guidance/campusmap/index.html)

地点(A)の結果から土壌試料の採取は、表層土壌から深さ5cmを深度限度とし、(B)共生シス テム理工学類共通棟入り口(N37°40′55″,E140°27′16″)、(C)福島大学西口近く(N37° 40′51″,E140°27′15″)、(D)福島大学溜池近く(N37°40′46″,E140°27′22″)、 大学構内3地点で試料の採取を行った。採取地点を図(3)-4にそれぞれ示す。赤線で囲まれた箇所が 土壌の採取箇所である。



図(3)-2 土壌試料採箇所と側面に掘った穴の状況



図(3)-3 土壤試料採取後の状況



(B) 共生システム理工学類共通棟入り口



(C) 福島大学西口



(D) 福島大学溜池近く

大学敷地外の土壌試料として、福島大学大学院生の所有する(E)福島市渡利地区の畑で土壌の採 取を行った。福島市渡利地区は、福島市内において空間線量率の高い地域である。採取地点の畑は、 農作物の生産が暫く行われていない畑であり、雑草が多く生育していた。土壌採取地点として2m× 2mの面積を設定し、土壌表層に生育している雑草の除去を行った。除去後、手動式土壌試料採取器

(藤原製作所)を用い面積内で鉛直方向の土壌採取(試料名:Core、採取試料数:5)を行った。 Core採取後、2m×2m範囲の表層土壌の採取を行った。採取した土壌を51.6cm×37.7cm×12.6cmのス テンレス製バット2個に回収し、バット内ならびに2つのバット間で放射性セシウムの偏りが出ない よう土壌の撹拌ならびにバット間で土壌の入れ替え作業を行った。採取前、採取後の状況を図(3)-5 に示す。Core試料は、表層から深さ5cmまでを5mm間隔で切断分取し、Core1~5において同じ層の土

図(3)-4 福島大学構内土壤試料採取地点

壌を混合、鉛直深さ方向における土壌試料とした。バットに回収した表層土壌は、撹拌混合を行い バット内から5試料分を分取した。5試料の放射性セシウム濃度を平均し、バットに回収した土壌の 放射性セシウム濃度とすることにした。土壌試料を乾燥させた後、放射性セシウム濃度測定を行っ た。



除草前の渡利畑



Core試料採取後



除草後採取区画設定(縦2m×横2m)



表層土壤採取後

図(3)-5 福島市渡利地区畑土壌の試料採取状況

(3-B) 【飯舘村土壌試料の採取と分析】

飯舘村での土壌試料は、村役場とのプロトタイプ装置設置に関する話し合いの中で採取可能な地 点の紹介を受け、地権者の了承を得て土壌の採取を行った。除染実証試験装置であるプロトタイプ 装置を設置した飯舘村クリアセンタースタッフの所有する水田(相馬郡飯舘村飯樋地区,N37°40′ 08″, E140°44′39″)、飯舘村役場職員の方が所有する水田(相馬郡飯舘村深谷地区,N37°40′ 42′44″, E140°43′41″)において土壌の採取を行った。採取場所を図(3)-6に示す。土壌は、 深さ5cmまでを許容深度として表層の土壌を採取した。採取土壌は、処理条件の検討ならびに除染 装置による実証試験で使用した。飯舘村水田土壌中の放射性セシウム濃度の測定を行った。



飯樋地区水田



深谷地区水田

図(3)-6 相馬郡飯舘村水田土壤採取地点

平成24年度に飯舘村役場職員所有の水田(相馬郡飯舘村深谷地区)から土壌を採取し放射性セシ ウム濃度計測を行った所、我々の採取、分析を行った土壌の中で最も高い放射性セシウム濃度を示 した。プロトタイプ装置を設置した飯舘村内であり地権者からの許可を頂けた事を受け除染実証試 験ならびに除染処理条件の検討に用いる土壌試料として深谷地区水田土壌を使用した。平成25年度 も引き続きこの地点の水田土壌を試料として使用する方針となった。採取地点を図(3)-7に示す。



図(3)-7 飯舘村採取地点

深谷地区水田土壌鉛直方向の放射性セシウム濃度分布

深谷地区水田における放射性セシウムの鉛直方向の分布調査のため深谷地区水田において鉛直 方向の土壌試料の採取を行った。図(3)-8に鉛直方向の土壌採取後の状況を示す。縦1m×横1m(白 色の四角範囲)を採取範囲と設定、水田表面に生えている植物の除去を行った。植物除去後、図(3)-2 に示した赤色の範囲を設定(縦50cm×横50cm)、この範囲内で手動式土壌試料採取器(藤原製作所) を用い鉛直方向の土壌採取(試料名:Core、採取試料数:9)を行った。なお、図では10ヶ所採取 地点が確認されるが、これは試料採取の際、1地点で土壌中の石に遭遇してしまい想定深度25cmま で試料採取が行えなかったため別地点で再度土壌の採取を行ったためである。採取後土壌(Core) は、表層から深さ10cmまでを5mm間隔で剪断し分取を行った。Core試料1~9本の同じ階層の土壌を1 つにまとめ、混合、乾燥処理の後、放射性セシウム濃度の測定を行った。



図(3)-8 Core試料採取後(鉛直方向分布調査)

本プロジェクトでは、除染処理後土壌を採取場所である農地に戻し、中間貯蔵施設に保管する土 壌の減量化や農業生産への利用を考えている。農業分野では、土壌中の塩類濃度と窒素肥料残存量 を知るための指標として電気伝導率(EC:electrical conductivity)が用いられる。農作物生産 における土壌のECは、200~500µS/cm程度が望ましい(渡辺和彦 他,環境・資源・健康を考えた 土と施肥の新知識,2012)とされており、ECが高い土壌では、植物の根からの水分吸収が不良にな り作物の生育に影響を及ぼす。そのため除染処理後土壌のECに注意する必要がある。除染処理に用 いる深谷地区水田土壌の基礎データ蓄積を目的とし、鉛直方向分布調査における各層の土壌につい てECの測定(コンパクト電気伝導率計B-771,HORIBA)を行った。また、土壌中のpHも植物生産に おいて注意すべき項目であることからpH測定(392R,AS ONE)を合わせて行った。土壌のEC、pHの 計測では、容量50mLの遠沈管に土壌5g、純水25gを入れ1分間振とう後に溶液側のEC、pHの計測(渡 辺和彦 他,環境・資源・健康を考えた土と施肥の新知識,2012)を行った。

深谷地区水田鉛直方向性調査土壌の除染処理

鉛直方向の放射性セシウムの分布調査の土壌試料に対して、本プロジェクトで行っている除染法 を適用した。今回測定を行った深谷地区水田土壌においても放射性セシウムが表層から深さ5cmの 土壌に約97%存在していることを確認した。この結果を受け土壌の除染は、表層から深さ5cmの層の 土壌(5mm間隔剪断分取土壌、10試料)について行った。除染処理は、固液比1:10、KH₂PO₄溶液濃 度1M、pH=2の条件で行った。除染処理後土壌の放射性セシウム濃度、EC、pHの測定、除染率を求 めた。

除染処理後土壌の水田還元について

本プロジェクトでは、除染処理後の土壌を農地に戻すことを方針としている。実際に除染後土壌 を農地に戻した状況を再現し、基礎データを得るため深谷地区水田において図(3)-9に示す2本の青 色の線で囲まれた範囲で採取したCore試料(a~h)8本を用いて実験を行った。



図(3)-9 除染処理後土壌の水田還元実験に用いる試料の採取場所

平成24年度ならびに鉛直方向の放射性セシウム分布調査の結果を受け、本地点の水田においても表 層から深さ5cmまでに放射性セシウムの多くが存在していることから、表層-5cmまでの土壌を除染 対象とした。除染後土壌還元実験として、全てのCore試料について表層-5cmまでの土壌の除染を行 い、除染後の土壌を5cm以下の下層土壌と混合させ、放射性セシウム濃度、EC、pHの変化を観察し た。なお、除染処理の回数は、1回という条件で実験を行った。下層土壌として本実験では、5cm-10cm、 5cm-15cmの2条件を設定した。5-10cmの条件は、除染処理後土壌を用いた植物生育実験において除 染後土壌と家庭菜園用土壌(市販土壌)の混合比1:1で植物の生育が可能であるという結果を受け 設定した。農作業では、土壌の混合撹拌として耕耘機が用いられる。耕耘機で行われる耕耘は、ロ ータリー耕が主であり、15cmから20cmの深さで土壌が耕耘される(藤原俊六朗、図解土壌の基礎知 識、2013)。本研究では、ロータリー耕を想定、その中でも浅い条件である深さ15cmを選択、下層 土壌条件を5-15cmとした。a、b、e、fの試料における下層土壌を5-10cm、c、d、g、hの試料におけ る下層土壌を5-15cmとそれぞれ設定した。本実験の測定項目は、放射性セシウム濃度、EC、pHであ る。測定対象は、除染処理前表層-5cm土壌、処理後表層-5cm土壌、下層土壌(5-10cmあるいは5-15cm)、 処理後表層-5cm土壌と下層土壌の混合土壌である。

(3-C) 【NaI(T1)検出器の性能特性】

放射性セシウムの濃度測定に使用しているNaI(T1)検出器の特性を取ることを目的とし、放射性 セシウム濃度の高い土壌試料を準備した。使用した土壌試料は、福島大学構内溜池近くで採取した 土壌である。105℃の乾燥器内で乾燥させた後、編み目の大きさ2mmの篩を用い、篩を通過した物を 土壌として回収した。回収した土壌は、ブレンダーを用い粉砕混合処理を施し均一化を図った。均 一化した土壌試料は、約1300g得られた。この試料を用いGe半導体検出器、NaI(T1)検出器で測定を 行った。Ge半導体検出器での測定は、U-8容器に土壌を100g入れた試料と50g入れた試料の2つを行 った。図(3)-10にU-8容器に入れた試料を示す。左の容器が試料重量100g、右が50gである。



図(3)-10 Ge半導体検出器測定試料

NaI(T1)検出器では、それぞれのマリネリ容器における試料上限(1L:1000g、0.5L:500g、0.1L: 100g)まで試料を入れ測定を行った。また、それぞれのマリネリ容器から土壌試料を抜き取り、試 料重量を減少させた状態で測定を行い、放射性セシウム濃度の測定値が試料重量によりどの様に変 化するのか確認を行った。測定時間は3600秒と設定し、各試料重量において測定を3回行い測定値 の平均を取った。

平成25年度は、土壌量(試料量)の少ない状況下における測定値の過大評価を補正するため補正 式の作成を試みた。補正式の作成は、平成24年度報告した測定値から作成した。また、飯舘村深谷 地区水田土壌を用い任意の試料量で測定を行い、装置から出力された放射性セシウム濃度を補正式 で補正し、この補正した放射性セシウム濃度と同一試料をマリネリ容器に規定量入れ測定した値と の比較を行った。

次に、マリネリ容器の規定量よりも試料を多くした状態で測定を行い、測定値がどの様な傾向を 示すのか確認を行った。マリネリ容器に規定量よりも試料を多くいれた状態での測定でも平成24年 度検出器の特性調査で使用した福島大学構内溜池近くで採取した土壌を用いた。今回の測定では、 同一試料を用いるが平成24年度の測定日から日数が経過しており、放射性壊変の影響から測定値が 平成24年度よりも低くなる。今回の測定結果を24年度に測定を行った日付まで半減期補正した所、 測定値が濃度範囲内(マリネリ容器1L試料量1000g測定、2013年8月測定値:25007±3745 Bq/kg → 2012年12月の値へ半減期補正:27374±3992 Bq/kg、2012年12月実測値:27867±4082Bq/kg)に収 まっていることを確認した。

プロジェクトの進捗状況を受け、除染手法の検討等、実験室規模での作業において測定検体数の 増加が見込まれたため2013年8月にNaI(T1)検出器1台を福島大学に増設することとなった。これま で使用してきた検出器(1)と共に、増設された検出器(2)についても試料量による測定値の変動 の確認と補正式の作成を行った。検出器(1)と同様に、補正式の作成では福島大学構内ため池近く で採取した土壌を用い、補正式の精度確認実験では飯館村深谷地区水田土壌を用いた。

4. 結果及び考察

(3) 福島県内各地の環境試料の収集と分析(福島大)

(3-A) 【福島大学構内ならびに福島市渡利地区の土壌試料の採取と分析】

表(3)-1に福島大学共生システム理工学類共通棟裏の土手で採取した土壌の含水率、放射性セシ

ウム濃度測定結果を示す。表層から2cmまでの土壌の放射性セシウム濃度が高く、表層から深くなるにつれて放射性セシウムの濃度が低くなる傾向を示し、これまで国内で報告されているデータと同じ傾向を示した。

試料名	含水率	試料重量	¹³⁷ C	Cs	¹³⁴ Cs		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs	
武科石	(%)	(g)	濃度(Bq/kg)		濃度(Bq/kg)		濃度(Bq/kg)	
0-2cm	10	54	7731	±1546	4383	±874	12114	±1776
2-4cm	14	51	2721	±547	1513	± 304	4233	± 626
4-6cm	18	48	431	±95	244	± 55	676	±110
6-8cm	19	48	386	±87	243	± 55	629	±102
8-10cm	20	47	245	±59	153	±38	398	±71

表(3)-1 福島大学共生システム理工学類共通棟裏の土手鉛直方向における土壌測定結果

福島大学構内で採取した(B) 共通棟入り口土壌、(C) 大学西口土壌、(D) 福島大学溜池近く 土壌の放射性セシウム濃度測定の結果を表(3)-2に示す。土壌中の放射性セシウム濃度は、19590 Bq/kg~12165 Bq/kgという高い値を示した。

表(3)-2 福島大学構内土壌の放射性セシウム測定結果

=+++1 友	含水率	試料重量	137	Cs	134	Cs	¹³⁷ Cs -	+ ¹³⁴ Cs
い 試料名	(%)	(g)	濃度(Bq/kg)		濃度(Bq/kg)		濃度(Bq/kg)	
(B)共通棟入り口土壌	36	39	13030	± 2599	6451	±1289	19480	±2901
(C)大学西口土壤	22	47	7954	± 1598	4211	± 844	12165	±1808
(D)溜池近く土壌	21	47	13008	± 2602	6582	±1316	19590	±2915

福島市渡利地区の畑で採取した、Core試料、バットに回収した表層土壌の放射性セシウムの測定 結果をそれぞれ表(3)-3、表(3)-4に示す。Core試料の測定結果から渡利の畑においても、表層から 深くなるにつれ放射性セシウム濃度が低くなる傾向を示した。休耕農地等、土壌の撹拌が行われて いない地点においては、表層の土壌に放射性セシウムが存在している事が改めて確認された。

バットに回収した表層土壌を5試料分取し測定した結果、測定値は互いに誤差範囲内に収まって おり、今回採取した渡利地区の畑の表層土壌の放射性セシウム濃度は、14872±2242 Bq/kg の高い 値を示した。

表(3)-3	福島市渡利	地区畑の十壤Cc	re試料の測定結果
1 (0) 0			

≕拟々	含水率	試料重量	137	Cs	¹³⁴ (Cs	¹³⁷ Cs +	⊦ ¹³⁴ Cs
动竹口	(%)	(g)	濃度(I	∃q∕kg)	濃度(Bq/kg)		濃度(Bq/kg)	
0–5mm	22	52	8255	1682	3845	772	12100	±1850
5-10mm	22	55	7931	1555	3895	778	11826	±1739
10-15mm	22	62	5809	1159	2876	575	8685	±1293
15-20mm	21	63	5306	1060	2616	522	7922	±1181
20-25mm	21	61	4631	926	2336	467	6966	±1037
25-30mm	21	60	3282	656	1633	328	4916	±734
30-35mm	21	59	2984	597	1393	279	4377	± 659
35-40mm	20	54	2783	557	1508	302	4291	± 633
40-45mm	20	55	1687	334	809	163	2496	± 372
45-50mm	20	50	1111	227	580	122	1691	±257

=+***1 夕	試料重量	137	Cs	134	¹ Cs	¹³⁷ Cs ·	+ ¹³⁴ Cs	
武科石	(g)	濃度(Bq/kg)	濃度(Bq/kg)	濃度(Bq/kg)		
а	100	10400	±2100	4820	± 960	15220	±2309	
b	100	10500	±2100	4850	± 970	15350	± 2313	
с	100	9140	± 1830	4220	±840	13360	±2014	
d	100	11000	± 2200	5150	±1030	16150	± 2429	
е	100	9680	±1940	4600	±920	14280	±2147	
	平均值	10144	±2034	4728	±944	14872	±2242	

表(3)-4 福島市渡利地区畑の表層土壌の測定結果

(3-B) 【飯舘村土壌試料の採取と分析】

飯舘村で採取した水田土壌中の放射性セシウム濃度測定結果を表(3)-5に示す。飯樋地区、深谷 地区でそれぞれ採取した土壌の放射性セシウム濃度は、25210±3766 Bq/kg、44527±6625 Bq/kgの 値を示した。福島大学構内、福島市内で採取した土壌よりも高い値であることが確認された。除染 実証試験における除染条件の検討、プロトタイプ装置を用いた実証試験で用いられる土壌試料は、 飯舘村深谷地区水田土壌が主に用いられた。

表(3)-5 飯舘村水田土壌の放射性セシウム濃度測定結果

	含水率	試料重量	137	¹³⁷ Cs		Cs	¹³⁷ Cs -	+ ¹³⁴ Cs
武科石	(%)	(g)	濃度(Bq/kg)		濃度(Bq/kg)		濃度(Bq/kg)	
飯樋地区水田土壌	15	100	17100	± 3400	8110	±1620	25210	± 3766
深谷地区水田土壤	30	42	29606	± 5914	14921	± 2984	44527	± 6625

深谷地区水田土壌鉛直方向の放射性セシウム濃度分布

深谷地区水田の鉛直方向土壌の放射性セシウム濃度、EC、pHの測定結果を表(3)-6に示す。深谷 地区の測定(表層から深さ10cm)においても表層から深さ5cmの土壌中に放射性セシウムの多く(本 実験では97%)が存在していることを確認した。この結果については、平成24年度測定を行った福 島大学土壌、福島市渡利地区土壌と同様の傾向を示した。ECは、表層から深くなるにつれ値が低く なり、pHについては、深さ方向によって大きな差は見られなかった。含水率については、表層から 深さ1cmに水分が多く含まれていたが、1cm以下の土壌では大きな差は見られなかった。

試料名	¹³⁷ C	s濃度	¹³⁴ C	s濃度	¹³⁷ Cs +	¹³⁴ Cs濃度	FC		含水率
mm	(Bo	q/kg)	(Bo	q∕kg)	(Bo	q/kg)	(µ S/cm)	pН	(%)
0-5	61923	±12367	24375	±4839	86298	±13280	230	5.4	44
5-10	42800	± 8600	16900	±3400	59700	± 9248	157	5.4	37
10-15	24644	± 4949	9514	±1899	34158	± 5301	141	5.3	33
15-20	16200	± 3200	6280	±1260	22480	± 3439	124	5.3	33
20-25	11000	± 2200	4230	±850	15230	± 2358	117	5.3	32
25-30	5350	± 1070	2070	±410	7420	±1146	116	5.3	31
30-35	3670	±730	1370	±270	5040	±778	114	5.3	31
35-40	1860	± 370	684	±138	2544	± 395	109	5.3	31
40-45	1733	± 349	703	±140	2436	± 376	108	5.3	31
45-50	1343	±269	526	±106	1869	±289	102	5.3	31
50-55	1110	±220	430	±87	1540	±237	100	5.3	30
55-60	1093	±219	454	±92	1547	±237	103	5.3	30
60-65	1052	± 208	404	±81	1455	±224	95	5.3	30
65-70	425	±85	179	±38	604	±93	102	5.3	30
70-75	307	± 65	134	± 30	441	±71	98	5.3	31
75-80	348	±72	144	±32	492	±79	93	5.4	31
80-85	179	±41	82	±21	261	±46	94	5.4	31
85-90	141	±33	68	±17	209	±37	98	5.3	32
90-95	98	±25	69	±18	167	±31	91	5.4	32
95-100	102	±25	66	±16	168	±30	92	5.4	32

表(3)-6 深谷地区鉛直方向土壤測定結果

深谷地区水田鉛直方向性調査土壌の除染処理

深谷地区水田土壌の表層から深さ5cmまでの土壌の除染処理後の放射性セシウム濃度、EC、pH測 定結果を表(3)-7に示す。除染処理により放射性セシウム濃度が低下していることを確認した。層 毎の除染率を式(3)-1から求めた。除染前土壌中の放射性セシウム濃度(Bq/kg)は表(3)-6の値、除 染後土壌中の放射性セシウム濃度(Bq/kg)は表(3)-7の値をそれぞれ使用した。除染率の平均は、 53.8%であった。なお、今回行った除染処理では微粒子も含んだ状態での処理のため除染率が低い と考えられる。ECは、除染前の9倍から23倍の値を示しており農業分野で示されている500μS/cmを 大きく超え、pHは調整の影響からpH=3程度の値を示す結果となった。

除染率=
$$\left(1 - \frac{Cs_f}{Cs_i}\right) \times 100$$
 (3)-1

 $Cs_i: 除染処理前放射性セシウム濃度(Bq/kg) Cs_f: 除染処理後放射性セシウム濃度(Bq/kg) Cs_i とCs_fはいずれも¹³⁷Cs 濃度と ¹³⁴Cs濃度を合計した値である$

試料名 mm	¹³⁷ Cs濃度 (Bq/kg)		¹³⁴ Cs (Bc	>濃度	¹³⁷ Cs + ¹	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs濃度 EC (Bg /kg) (J S/cm)		pН	除染率 (%)
	(Dq	/ ng/	(DC	/ ng/	(Du	/ Kg/			
0-5	28000	± 5600	10000	± 2000	38000	± 5946	2100	3.2	56.0
5-10	18700	± 3700	6790	± 1360	25490	± 3942	2300	3.2	57.3
10-15	10100	± 2000	3690	±740	13790	±2133	1800	3.3	59.6
15-20	6840	± 1370	2500	± 500	9340	± 1458	2400	3.2	58.5
20-25	4100	±820	1530	±310	5630	±877	2700	3.2	63.0
25-30	2870	±570	1020	±200	3890	± 604	1500	3.3	47.6
30-35	1850	±370	656	±134	2506	± 394	1500	3.3	50.3
35-40	1030	±210	380	±76	1410	±223	1400	3.5	44.6
40-45	911	±182	314	± 65	1225	±193	1600	3.3	49.7
45-50	663	±133	245	±52	908	±143	1400	3.5	51.4

表(3)-7 深谷地区Core試料(表層-5cm)の除染処理後土壌データ

除染率が低いことを受け、深谷地区Core試料(表層-5cm)の再除染処理を行った。除染処理後土壌 (2回目)のデータを表(3)-8に示す。除染率の計算では、除染処理1回目同様、除染処理前放射性 セシウム濃度として表(3)-6の値を用いた。放射性セシウムの濃度計測結果から除染率を求めたと ころ、60%から70%程度であり除染率の平均は、67%であった。2回目の除染処理により土壌中放 射性セシウムの濃度は、除染処理1回目よりも低くなっており2回目の除染処理も効果があったとい える。しかしながら、除染効果はそれほど大きくはなかった。除染処理を2回行ったが、本実験で 使用した土壌試料においてはこれ以上の除染効果を期待することは難しいと思われる。除染手法に よる土壌の形態の変化やメカニズム等不明な点が多く、除染のメカニズム解明が今後必要である。 ECについては、10-15mm、15-20mm、20-25mmの土壌では1回目除染後よりも値が低くなり、残りの試 料については値が高くなった。値の変動が何によって起因するかは不明である。除染回数が増える ことにより試薬の投入量が増加、ECは上昇、pHについても除染処理を2回行った土壌はより酸性に なるということを確認した。

	試料名	¹³⁷ Cs	濃度	¹³⁴ Cs	。濃度	¹³⁷ Cs + ¹	³⁴Cs濃度	EC	На	除染率
_	mm	(Bo	∣∕kg)	(Bo	q/kg)	(Bo	ı∕kg)	(µ S∕cm)	рп	(%)
	0-5	19900	±4000	7210	±1440	27110	±4251	2300	3.0	68.6
	5-10	14100	± 2800	5100	±1020	19200	± 2980	2400	3.0	67.8
	10-15	7540	± 1510	2750	± 550	10290	±1607	1700	3.1	69.9
	15-20	5060	±1010	1800	±360	6860	±1072	1800	3.0	69.5
	20-25	3310	± 660	1200	±240	4510	±702	2100	3.0	70.4
	25-30	2070	±410	675	±137	2745	±432	2700	3.1	63.0
	30-35	1180	±240	390	±85	1570	± 255	2700	3.1	68.8
	35-40	749	±158	269	±62	1018	±170	2600	3.1	60.0
	40-45	573	±126	221	± 53	794	±137	2900	3.0	67.4
	45-50	494	±110	175	± 44	669	±118	2700	3.0	64.2

表(3)-8 深谷地区Core試料(表層-5cm)の再除染処理後土壌データ(除染処理2回目)

除染処理後土壌の水田還元について

aからh地点の表層から5cm土壌の除染処理前の放射性セシウム濃度、EC、pHの測定結果を表(3)-9 に、5cm以下の下層土壌の放射性セシウム濃度、EC、pHの測定結果を表(3)-10にそれぞれ示す。

地点	¹³⁷ Cs (Bc	s濃度 µ∕kg)	¹³⁴ Cs濃度 (Bq/kg)		¹³⁷ Cs + ¹³ (Bq	³⁴ Cs濃度 /kg)	EC (µ S/cm)	pН
а	19703	± 3980	7613	± 1523	27316	± 4262	124	5.4
b	27183	± 5457	10711	±2122	37894	± 5855	121	5.4
с	8150	± 1630	3160	± 630	11310	±1748	136	5.3
d	9330	±1870	3510	±700	12840	±1997	117	5.4
е	8063	±1609	3142	± 625	11205	±1726	123	5.3
f	19299	± 3821	7484	± 1499	26783	±4104	128	5.3
g	19918	± 4003	7710	± 1544	27628	± 4290	158	5.2
h	14438	± 2908	5374	±1073	19812	± 3099	124	5.5

表(3)-9 表層から5cm土壌の除染処理前測定結果

表(3)-10 5cm以下の下層土壌の測定結果

ᆂ	¹³⁷ Cs	濃度	¹³⁴ Cs	s濃度	¹³⁷ Cs + ¹	³⁴ Cs濃度	EC	
地品	(Bo	µ∕kg)	(Bo	(Bq/kg)		(Bq/kg)		рп
а	367	±75	154	±34	521	±82	102	5.3
b	129	± 34	87	±24	216	±42	108	5.4
с	187	±42	101	±24	288	±48	121	5.3
d	2590	±520	975	±195	3565	± 555	121	5.3
е	209	± 46	110	±25	319	±53	107	5.3
f	914	±183	354	±72	1268	±196	111	5.4
g	350	±75	167	±37	517	±84	123	5.3
h	207	±48	74	±21	281	±52	104	5.4

aからh地点で採取したCore試料(8試料)の表層から5cm土壌の測定結果(表(3)-9)を観ると、縦 1m×横1mの狭い範囲内にも関わらず放射性セシウム濃度にばらつきが確認できる。一般環境におい て放射性セシウムの分布が不均一であることを改めて認識させられる結果であった。一方、5cm以 下の下層土壌測定結果(表(3)-10)においてd、f地点の放射性セシウム濃度(¹³⁷Cs + ¹³⁴Cs Bq/kg)が 1000 Bq/kgを超える高い値を示している。これは、試料採取の際、放射性セシウム濃度の高い土壌 が混ざってしまったことによる試料の汚染と思われる。

表(3)-11に表層から5cm土壌の除染処理後の放射性セシウム濃度、EC、pH、除染率を示す。除染 率の計算では、式(3)-1と除染処理前土壌の放射性セシウム濃度として表(3)-9の値(¹³⁷Cs + ¹³⁴Cs Bq/kg)を使用した。除染率は、50%程度を示し深谷地区水田鉛直方向性調査土壌の除染処理におけ る除染処理1回の除染率(表(3)-7)と同程度であることが言える。また、今回の処理において除染率 が80%と高い効果を示す土壌がある一方で、除染ができなかった除染率0%の土壌も存在した。何 故このような差が出たのかは、現時点では不明である。除染効果を左右する要因を検証する必要が あり、除染効果のメカニズム解明と共に重要な課題である。

地点	¹³⁷ Cs (Bo	s濃度 q/kg)	¹³⁴ Cs (Bo	¹³⁴ Cs濃度 (Bq/kg)		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs濃度 (Bq/kg)		рΗ	除染率 (%)
а	9240	±1850	3480	±700	12720	±1978	1930	3.3	53.4
b	12400	± 2500	4640	± 930	17040	± 2667	1570	3.3	55.0
с	4460	± 890	1650	± 330	6110	± 949	1070	3.5	46.0
d	4580	± 920	1670	± 330	6250	±977	1500	3.3	51.3
е	8300	±1660	3140	± 630	11440	±1776	1350	3.4	0.0
f	3810	±760	1420	±280	5230	±810	1990	3.3	80.5
g	7830	±1570	2960	± 590	10790	±1677	1280	3.3	60.9
h	6700	±1340	2550	±510	9250	±1434	1610	3.3	53.3

表(3)-11 表層から5cm土壌の除染処理後測定結果

除染処理後土壌と5cm以下の下層土壌を混合処理し、この混合土壌の放射性セシウム濃度、EC、 pHの測定を行った。本実験では、除染処理後土壌と混合する下層土壌の深度を5cm-10cm、5cm-15cm としている。表(3)-12に5cm-10cm下層土壌との混合処理後土壌の測定値(a、b、e、f)、表(3)-13 に5cm-15cm下層土壌との混合処理後土壌の測定値(c、d、g、h)をそれぞれ示す。

5-10cmの土壌と混合した場合(a、b、e、f)では、除染後土壌と下層土壌は1:1で混合されるため放射性セシウム濃度等の値は理論的には2倍希釈となる。値に差はあるが、混合後土壌の放射性 セシウム濃度は、混合前の1/2程度であり、除染と混合処理により濃度が下がる事を示した。全て の地点においてpH=3程度であったものが4.4~4.5の値に推移している。ECについては、農作物生育 の参考値である200~500 μ S/cmよりも高い値を示した。

5-15cmの下層土壌と混合した場合では、除染後土壌と下層土壌は1:2で混合されるため放射性セシウム濃度等の値は理論的には3倍希釈となる。下層土壌の放射性セシウム濃度が高かったd地点、g地点は他の地点に比べると多少高い濃度を示したが、全地点5000 Bq/kg以下の濃度を示した。pH については、全ての地点においてpH=3程度であったものが4.7~4.9の値に推移している。ECについては、農作物生育の参考値である200~500 μ S/cmの範囲に収まっていることを確認した。

ᆂ	¹³⁷ Cs濃度		¹³⁴ Cs	¹³⁴ Cs濃度		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs濃度		
地点	(Bq/kg)		(Bq/kg)		(Bq/kg)		(µ S/cm)	рп
а	4670	±930	1780	±360	6450	±997	720	4.4
b	7500	± 1500	2780	± 560	10280	±1601	720	4.4
е	4020	±800	1440	± 290	5460	±851	570	4.5
f	2400	±480	840	±168	3240	± 509	660	4.5

表(3)-12 除染処理後土壌(表層-5cm)と5-10cm下層土壌との混合後土壌の測定結果

表(3)-13 除染処理後土壌(表層-5cm)と5-15cm下層土壌との混合後土壌の測定結果

	¹³⁷ Cs濃度		¹³⁴ Cs	¹³⁴ Cs濃度		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs濃度		
地点	(Bo	q∕kg)	(Bq/kg) (Bq/kg)		ı∕kg)	(µ S/cm)	рН	
с	1790	±360	676	±135	2466	±384	270	4.9
d	3310	± 660	1250	± 250	4560	±706	380	4.7
g	3290	± 660	1300	± 260	4590	±709	350	4.8
h	2540	±510	964	±193	3504	± 545	450	4.8

本実験により除染処理後土壌を農地に戻した状況を再現し、放射性セシウム濃度、EC、pHの変化

についての基礎データが得られた。特に土壌中のECについて農作物生育の参考値である200~500 μ S/cmに着目すると、5-15cmの土壌と除染処理後土壌を混合した場合、混合土壌のECが範囲内に収ま るという結果が得られた。この結果から、深さ15cmあるいはそれよりも深い土壌と混合を行う事で、 農作物の生産に適した条件に近づけることが出来るということが確認された。

(3-C) 【NaI(T1)検出器の性能特性】

Ge半導体検出器での測定結果を表(3)-14に示す。測定結果は、互いに近い値を示しており今回測 定した土壌中の放射性セシウム濃度は、平均値で26468±175Bq/kgであった。このGe半導体検出器 測定結果を基準とし、NaI(T1)検出器で得られた測定値との比較を行った。

試料重量	¹³⁷ Cs		¹³⁴ Cs		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs	
(g)	濃度(I	濃度(Bq/kg)		3q∕kg)	濃度(Bq/kg)	
100	16593	±162	9905	±87	26498	±184
50	16673	±145	9764	±78	26437	±165

表(3)-14 Ge半導体検出器での測定結果

NaI(T1)検出器で得られた放射性セシウム濃度(Bq/kg)と、それら値をBqに換算した結果を表 (3)-15から表(3)-17に示す。表(3)-15がマリネリ容器1L、表(3)-16がマリネリ容器0.5L、表(3)-17 がマリネリ容器0.1Lの測定結果である。ATOMTEX社製のNaI(T1)検出器RKG-AT1320Aでは、試料重量 が少なくなるにつれ、解析、出力される放射性セシウム濃度(Bq/kg)の値が高くなる傾向を示し た。Ge半導体検出器での土壌試料の放射性セシウム濃度は、26498±184Bq/kgであった。NaI(T1)検 出器を用い、マリネリ容器1L、試料重量1000gの条件での測定値は27867±4082Bq/kgであった。こ れら2装置の測定結果から、測定した土壌の放射性セシウム濃度は、26400Bq/kg程度であると言え る。各マリネリ容器において試料重量が規定量よりも少ない状態での測定値は、26400Bq/kgあるい は27867±4082Bq/kgよりも大きい値を示している。測定値が過大評価されていると考えられる。測 定で得られた放射性セシウム濃度Bq/kgをBqに換算したところ、試料重量が小さくなるにつれ測定 値(換算値)が小さくなる結果となった。

試料重量	¹³⁷ Cs		¹³⁴ Cs		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs		
(g)	濃度(Bq/kg)		濃度(Bq/kg)		濃度(濃度(Bq/kg)		放射能(Bq)	
1000	17400	± 3500	10467	±2100	27867	±4082	27867	±4082	
900	18667	± 3700	11267	± 2267	29933	± 4339	26940	± 3905	
800	19867	± 3967	11967	± 2400	31833	± 4636	25467	± 3709	
750	20567	± 4133	12300	± 2467	32867	±4813	24650	± 3610	
700	20933	± 4200	12467	± 2500	33400	± 4888	23380	± 3421	
600	22033	± 4433	13033	± 2633	35067	± 5156	21040	± 3094	
500	23433	± 4700	13667	± 2733	37100	± 5437	18550	±2719	
400	24167	± 4833	14100	± 2833	38267	± 5603	15307	± 2241	
300	24467	± 4900	14133	± 2800	38600	± 5644	11580	± 1693	
250	24367	± 4867	14167	± 2833	38533	± 5631	9633	± 1408	
200	24300	± 4867	13967	± 2800	38267	± 5615	7653	±1123	
100	23667	± 4733	13467	±2700	37133	± 5449	3713	±545	

表(3)-15 マリネリ容器1Lにおける測定結果

表(3)-16 マリネリ容器0.5Lにおける測定結果

試料重量	¹³⁷ Cs		¹³⁴ Cs		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs	
(g)	濃度(Bq/kg)		濃度(Bq/kg)		濃度(Bq/kg)		放射能(Bq)	
500	15967	±3167	9813	± 1963	25780	± 3726	12890	±1863
400	17433	± 3500	10967	± 2200	28400	±4134	11360	±1654
300	18967	± 3767	12200	± 2467	31167	± 4502	9350	± 1351
250	19733	± 3933	12800	± 2533	32533	± 4679	8133	±1170
200	20967	± 4200	13767	± 2767	34733	± 5029	6947	±1006
100	22067	± 4400	14700	± 2933	36767	± 5288	3677	± 529
50	22867	± 4567	15533	±3100	38400	± 5519	1920	±276

表(3)-16 マリネリ容器0.1Lにおける測定結果

試料重量	137	Cs	134	Cs	¹³⁷ Cs -	+ ¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs ·	+ ¹³⁴ Cs
(g)	濃度(Bq/kg)		濃度(Bq/kg)		濃度(Bq/kg)		放射能(Bq)	
100	17300	± 3467	8697	±1740	25997	±3879	2600	±388
75	19033	± 3800	9917	± 1997	28950	± 4293	2171	± 322
50	21633	± 4333	11400	± 2267	33033	± 4890	1652	±245
25	24900	± 5000	13100	± 2633	38000	± 5651	950	±141
10	27667	± 5533	14633	± 2933	42300	± 6263	423	± 63
5	29767	± 5967	14867	± 3000	44633	± 6678	223	± 33

本プロジェクトで使用しているATOMTEX社製のNaI(T1)検出器RKG-AT1320Aでは、試料重量が少な くなるにつれ、解析、出力される放射性セシウム濃度(Bq/kg)の値が高くなる傾向を示していた。 各マリネリ容器(1L、0.5L、0.1L)の規定重量まで試料を入れた状態での測定値を基準値とし、試 料重量を少なくした状態での放射性セシウム濃度測定値がどれだけ過大評価されているかを濃度 倍率として求めた。計算では、¹³⁷Csと¹³⁴Cs濃度を合計した値を使用した。1Lマリネリ容器の値を表 (3)-17、0.5Lマリネリ容器の値を表(3)-18、0.1Lマリネリ容器の値を表(3)-19にそれぞれ示す。

試料重量	¹³⁷ Cs + ¹³	[™] Cs濃度	濃度
(g)	(Bq	/kg)	倍率
1000	27867	± 4082	-
900	29933	± 4339	1.07
800	31833	± 4636	1.14
750	32867	± 4813	1.18
700	33400	± 4888	1.20
600	35067	± 5156	1.26
500	37100	± 5437	1.33
400	38267	± 5603	1.37
300	38600	± 5644	1.39
250	38533	± 5631	1.38
200	38267	± 5615	1.37
100	37133	± 5449	1.33

表(3)-17 マリネリ容器1Lにおける測定結果

表(3)-18 マリネリ容器0.5Lにおける測定結果 結果

> ¹³⁷Cs + ¹³⁴Cs濃度 試料重量 濃度 倍率 (g) (Bq/kg) 500 25780 ± 3726 _ 400 28400 ± 4134 1.10 300 31167 ± 4502 1.21 250 32533 ± 4679 1.26 200 34733 ± 5029 1.35 100 36767 ± 5288 1.43 50 38400 ± 5519 1.49

表(3)-19 マリネリ容器0.1Lにおける測定

試料重量	¹³⁷ Cs + ¹	³⁴ Cs濃度	濃度
(g)	(Bq	/kg)	ከዋ
100	25997	± 3879	-
75	28950	± 4293	1.11
50	33033	± 4890	1.27
25	38000	± 5651	1.46
10	42300	± 6263	1.63
5	44633	± 6678	1.72

表(3)-17から表(3)-19の濃度倍率を用い各マリネリ容器における補正式の作成を行った。マリネリ 1L容器の補正式を図(3)-11、0.5L容器の補正式を図(3)-12、0.1L容器の補正式を図(3)-13にそれぞ れ示す。





図(3)-13 0.1Lマリネリ容器補正式

容器の規定量よりも少ない試料量で測定を行った場合、それぞれの容器毎に求めた補正式のXに実際の試料重量を代入し、検出器から出力された放射性セシウム濃度をこの値で除することで補正した放射性セシウム濃度が得られる。作成した補正式を用い、補正値の精度確認を行った。試料は、飯館村深谷地区で採取した土壌を用いた。各マリネリ容器に規定量の試料を入れた状態で測定を行い、この測定値を基準値とした。次に、試料量が少ない状態(任意の試料量)で測定し出力された値を補正式で補正し、基準値との誤差を求めた。比較のため補正をかけない値(検出器から出力された値)と基準値との誤差も合わせて求めた。マリネリ容器1L容器の補正結果を表(3)-20、0.5L容器の補正結果を表(3)-21、0.1Lの補正結果を表(3)-22にそれぞれ示す。全ての容器において、試料量が規定量に満たない状態での実測値と基準値の誤差は、試料量が少なくなるにつれ誤差が大きくなる傾向を示した。補正式を用い測定値を補正した補正した補正した。 誤差が小さいという結果が得られた。これにより試料量が規定量に満たない状態での測定において 濃度誤差を小さくすることが可能となった。しかしながら、各容器の規定量の半分を切った試料量での測定では誤差が大きくなる傾向にあるため、出来るだけ多くの試料を入れた状態で測定を行うことが望まれる。

表(3)-20 マリネリ容器1L容器での測定値補正結果

試料重量	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ C	s 実測濃度	誤差	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ C	s 補正濃度	誤差
g	(Bq/kg)		(%)	(Bq/kg)		(%)
1000(規定量)	54900	±8276	_	-	_	_
921	57700	± 8682	5.1	52083	± 7836	5.1
841	61100	± 9220	11.3	52292	±7891	4.7
758	64700	± 9708	17.9	52896	± 7937	3.7
560	72000	± 10875	31.1	54531	± 8236	0.7
461	75700	±11413	37.9	56021	± 8446	2.0
326	81200	± 12265	47.9	59075	± 8923	7.6
234	82400	±12448	50.1	59803	± 9035	8.9
140	82700	±12489	50.6	60332	±9111	9.9
96	82400	±12489	50.1	60421	± 9158	10.1

表(3)-21 マリネリ容器0.5L容器での測定値補正結果

試料重量	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ C	s 実測濃度	誤差	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ C	s 補正濃度	誤差
g	(Bq/kg)		(%)	(Bq	/kg)	(%)
500(規定量)	53000	±7962	_	-	_	_
470	57600	± 8633	8.7	56097	±8408	5.8
345	66100	± 9884	24.7	56772	±8490	7.1
216	79800	± 11851	50.6	61093	± 9073	15.3
77	102000	± 15161	92.5	69906	± 10391	31.9

表(3)-22 マリネリ容器0.1L容器での測定値補正結果

試料重量	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ C	s 実測濃度	誤差	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ C	s 補正濃度	誤差
g	(Bq/kg)		(%)	(Bq	(%)	
100(規定量)	42700	± 6555	_	_	_	_
86	46400	± 7094	8.7	43910	±6713	2.8
44	60700	± 9285	42.2	44388	± 6790	4.0
19	83400	±12739	95.3	53720	± 8205	25.8

各マリネリ容器で規定試料量よりも試料が多い状態で測定を行い、装置から出力される濃度の変化について確認を行った。表(3)-23にマリネリ容器1L、表(3)-24にマリネリ容器0.5L、表(3)-25にマリネリ容器0.1Lの測定結果を示す。なお、各測定データは、3回測定を行った平均値である。

表(3)-23 マリネリ容器1Lにおける試料過多条件下における濃度推移

試料重量	¹³⁷ Cs濃度		¹³⁴ Cs濃度		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs濃度		
(g)	(Bq/kg)		(Bq/kg)		(Bq/kg)		
1000	16800	±3367	8207	±1640	25007	± 3745	
1100	15933	±3167	7797	±1557	23730	± 3529	
1200	15200	± 3033	7470	±1493	22670	± 3381	

表(3)-24 マリネリ容器0.5Lにおける試料過多条件下における濃度推移

試料重量	¹³⁷ Cs濃度		¹³⁴ Cs濃度		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs濃度	
(g)	(Bq/kg)		(Bq/kg)		(Bq/kg)	
500	15567	±3133	7623	±1523	23190	± 3484
550	14800	± 2967	7373	±1473	22173	±3312
600	14167	± 2833	7193	±1437	21360	±3177

表(3)-25 マリネリ容器0.1Lにおける試料過多条件下における濃度推移

試料重量	¹³⁷ Cs濃度		¹³⁴ Cs	s濃度	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs濃度	
(g)	(Bq/kg)		(Bq/kg)		(Bq/kg)	
100	15533	±3133	5520	±1103	21053	± 3322
110	14967	± 3000	5293	±1060	20260	±3182
120	14600	± 2900	5310	±1063	19910	± 3089
130	14200	± 2867	5160	±1033	19360	± 3047
140	13733	±2733	5073	±1013	18807	±2915

全てのマリネリ容器において、試料重量が規定量よりも多い状態での測定では、測定値が低く出力 される傾向にあることが判った。

検出器 (2)

福島大学に増設した検出器(2)について、検出器(1)と同様にマリネリ容器(1L、0.5L、0.1L)の規定重量まで試料を入れた状態での測定値を基準濃度とし、試料重量を少なくした状態での放射性セシウム濃度測定値の値がどれだけ過大評価されているかを濃度倍率として求めた。計算では、¹³⁷Csと¹³⁴Cs濃度を合計した値を使用した。1Lマリネリ容器の値を表(3)-26、0.5Lマリネリ容器の値を表(3)-27、0.1Lマリネリ容器の値を表(3)-28にそれぞれ示す。これら濃度倍率を用い、補正式の作成を行った。マリネリ1L容器の補正式を図(3)-14、0.5L容器の補正式を図(3)-15、0.1L容器の補正式を図(3)-16にそれぞれ示す。

検出器(1)と同様に作成した補正式を用い、補正値の精度確認を行った。試料ならびに値の検 証については検出器(1)と同様である。マリネリ容器1L容器の補正結果を表(3)-29、0.5L容器の 補正結果を表(3)-30、0.1Lの補正結果を表(3)-31にそれぞれ示す。全ての容器において、試料量が 規定量に満たない状態での実測値と基準濃度の誤差は、試料量が少なくなるにつれ誤差が大きくな った。また、補正式を用い測定値を補正した補正濃度は、実測濃度よりも誤差が小さくこれら結果 は、検出器(1)と同様の傾向を示した。

表(3)-26 マリネリ容器1Lにおける測定結果(検出器(2))

試料重量	¹³⁷ Cs濃度		¹³⁴ Cs	¹³⁴ Cs濃度		^{³₄} Cs濃度	位玄
(g)	(Bq/kg)		(Bo	(Bq/kg)		(Bq/kg)	
1000	16433	±3267	8223	±1647	24657	± 3658	-
900	17533	± 3500	8767	±1750	26300	± 3913	1.07
800	18467	± 3700	9173	±1837	27640	± 4131	1.12
750	19067	± 3800	9443	±1890	28510	± 4244	1.16
700	19400	± 3900	9587	±1920	28987	± 4347	1.18
600	20467	±4100	10013	± 1997	30480	± 4560	1.24
500	21500	± 4300	10433	±2100	31933	± 4785	1.30
400	22000	± 4400	10733	± 2133	32733	± 4890	1.33
300	22033	± 4433	10667	± 2133	32700	± 4920	1.33
250	21667	± 4333	10567	±2100	32233	± 4815	1.31
200	21233	± 4267	10400	±2100	31633	± 4755	1.28
100	20300	± 4067	10033	± 1993	30333	± 4529	1.23

表(3)-27 マリネリ容器0.5Lにおける測定結果(検出器(2))

試料重量	¹³⁷ Cs濃度		¹³⁴ Cs	¹³⁴ Cs濃度		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs濃度	
(g)	(Bq/kg)		(Bq	(Bq/kg)		(Bq/kg)	
500	15567	±3100	7790	±1557	23357	± 3469	-
400	17100	± 3400	8610	±1723	25710	±3812	1.10
300	18700	± 3733	9697	±1940	28397	± 4207	1.22
250	19600	± 3900	10267	± 2067	29867	± 4414	1.28
200	20733	± 4133	11000	± 2200	31733	± 4682	1.36
100	23067	± 4600	12433	± 2500	35500	± 5235	1.52
50	23133	± 4633	12633	± 2533	35767	± 5281	1.53

表(3)-28 マリネリ容器0.1Lにおける測定結果(検出器(2))

試料重量	¹³⁷ Cs濃度		¹³⁴ Cs	¹³⁴ Cs濃度		³⁴ Cs濃度	佐委
(g)	(Bq/kg)		(Bo	(Bq/kg)		(Bq/kg)	
100	15567	±3100	6390	±1280	21957	± 3354	-
75	17267	± 3467	7283	±1457	24550	± 3760	1.12
50	19667	± 3933	8420	±1683	28087	± 4278	1.28
25	22367	± 4467	10107	± 1993	32473	± 4891	1.48
10	25167	± 5033	10967	± 2200	36133	± 5493	1.65
5	27033	± 5567	11567	± 2467	38600	± 6089	1.76





図(3)-14 1Lマリネリ容器補正曲線

図(3)-15 0.5Lマリネリ容器補正曲線



図(3)-16 0.1Lマリネリ容器補正曲線

試料重量	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ C	s 実測濃度	誤差	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ C	s 補正濃度	誤差
g	(Bq	/kg)	(%)	(Bq/kg)		(%)
1000(規定量)	54300	±8186	-	-	-	-
921	57200	± 8633	5.3	52747	± 7961	2.9
841	60500	± 9080	11.4	52926	± 7943	2.5
758	64200	± 9708	18.2	53746	±8127	1.0
560	71100	± 10693	30.9	55626	± 8366	2.4
461	74500	± 11231	37.2	57333	± 8643	5.6
326	79800	±11992	47.0	61088	±9180	12.5
234	81400	± 12307	49.9	62791	± 9493	15.6
140	80900	± 12216	49.0	63502	± 9589	16.9
96	80400	±12174	48.1	63848	± 9668	17.6

表(3)-29 マリネリ1L容器での測定値補正結果

試料重量	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ C	s 実測濃度	誤差	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ C	s 補正濃度	誤差
g	(Bq/kg)		(%)	(Bq,	(%)	
500(規定量)	52600	± 7872	-	-	-	-
470	57100	± 8543	8.6	57237	± 8563	8.8
345	65700	± 9794	24.9	56633	± 8443	7.7
216	79800	± 11851	51.7	60099	± 8925	14.3
150	89100	± 13282	69.4	63031	± 9396	19.8

表(3)-30 マリネリ0.5L容器での測定値補正結果

表(3)-31 マリネリ0.1L容器での測定値補正結果

試料重量	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ C	s 実測濃度	誤差	¹³⁷ Cs + ¹³⁴ C	s 補正濃度	誤差
g	(Bq/	(%)	(Bq/kg)		(%)	
100(規定量)	41100	± 6369	-	-	-	-
86	45100	±7001	9.7	42871	± 6655	4.3
77	51200	± 7892	24.6	45625	±7033	11.0
50	48400	±7301	17.8	36315	± 5478	11.6

検出器(1)と同様に、各マリネリ容器で規定試料量よりも試料量が多い状態で測定し、装置から出力される濃度の確認を行った。表(3)-32にマリネリ容器1L、表(3)-33にマリネリ容器0.5L、表(3)-34にマリネリ容器0.1Lの測定結果を示す。なお、各測定データは、3回測定を行った平均値である。

検出器(2)においても各容器の規定量に満たない量での測定では、放射性セシウム濃度を過大 評価し、規定量以上の状態では過少評価することが確認された。

表(3)-32 マリネリ容器1Lにおける試料過多条件下における濃度推移

試料重量	¹³⁷ Cs濃度		¹³⁴ Cs濃度		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs濃度	
(g)	(Bq/kg)		(Bq/kg)		(Bq/kg)	
1000	16433	± 3267	8223	±1647	24657	± 3658
1100	15533	±3100	7837	±1567	23370	± 3473
1200	14867	± 2967	7510	±1503	22377	± 3326

表(3)-33 マリネリ容器0.5Lにおける試料過多条件下における濃度推移

試料重量	¹³⁷ Cs濃度		¹³⁴ C	¹³⁴ Cs濃度		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs濃度	
(g)	(Bq/kg)		(Bo	(Bq/kg)		(Bq/kg)	
500	15567	±3100	7790	±1557	23357	± 3469	
550	14767	± 2967	7493	±1500	22260	± 3324	
600	14133	± 2833	7320	±1463	21453	±3189	

試料重量	¹³⁷ Cs濃度		¹³⁴ Cs濃度		¹³⁷ Cs + ¹³⁴ Cs濃度		
(g)	(Bq/kg)		(Bo	(Bq/kg)		(Bq/kg)	
100	15567	±3100	6390	±1280	21957	± 3354	
110	14933	± 2967	6277	±1257	21210	± 3222	
120	14367	± 2867	6060	±1213	20427	± 3113	
130	13500	± 2733	5950	±1190	19450	±2981	
140	12967	± 2600	5790	±1160	18757	±2847	

表(3)-34 マリネリ容器0.1Lにおける試料過多条件下における濃度推移

本プロジェクトで使用したATOMTEX社製 γ線測定器であるRKG-AT1320A、ソフトウェアATMAは、各 容器の規定量に満たない量では濃度を過大評価し、規定量以上の状態では過少評価するという特性 があることを示した。この γ線検出器は、元々が食品用であり簡便な操作性、Ge半導体検出器より も安価、冷却も必要なく維持費もGe半導体検出器よりも少ない等の特徴がある。試料の比重が変わ った条件下での測定、食品以外の試料測定を想定している装置ではないが、 γ線検出器として食品 以外の測定も可能であることを本プロジェクトは示した。福島県内では、土壌以外にも放射性セシ ウムに汚染された物が存在しており γ線検出器には、多種多様な試料に対応できる能力が必要であ る。本プロジェクトは、活動の中で装置特性を調査し、その改善策として補正式の作成を行い、測 定器の特性が値に及ぼす影響を軽減する方法の1つを成果として示した。

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

福島県内に拡散した福島第一原発事故由来の放射性セシウムに汚染された土壌の採取と分析に より、放射性セシウムの土壌中の沈着状況を確認した。我々が採取した福島大学構内、福島市渡 利地区、飯舘村内土壌の分析により各地点の放射性セシウム濃度をデータ化し、福島県内土壌中 の放射性セシウム分布データとして意義のある結果が得られた。深谷地区水田における鉛直方向 の放射性セシウム分布調査、同地点の土壌を用い除染処理後土壌の農地還元状況を再現する実験 を行い、これらの活動によって放射性セシウムの分布状況や除染後土壌を農地に戻した状況に関 する基礎データが得られた。福島県内の企業、自治体でも使用しているNaI(T1)検出器(ATOMTEX, RKG-AT1320A)の特性を調査し、その特性影響を軽減するための検討を行い、本装置による測定精 度向上に繋がる有益な知見が得られ、今後のγ線放射性核種測定に有益な情報を示した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

福島県内の一般環境中に拡散した放射性核種の除染は、我が国、福島県民にとって重要な課題

である。本業務の主題である小規模分散型の除染技術の開発と実用化、土壌除染のための処理条件の検討、プロトタイプ装置を用いた実証試験で必要となる汚染土壌選定のための試料採取と分析の活動を通し、本業務で必要となる汚染土壌の選定作業に貢献し、本プロジェクトでは、福島県相馬郡飯館村深谷地区水田土壌を用いることになった。活動によって、福島大学構内、福島市 渡利地区,飯舘村飯樋地区における放射性セシウムの平面方向における分布調査、鉛直方向分布 調査により放射性セシウム分布状況のデータ化に貢献した。本プロジェクトが提案している除染 処理後土壌を農地に還元した状況を再現し基礎データを取得、今後の除染処理活動において参考 となりうる知見が得られた。福島県内の企業、自治体でも使用しているNaI(T1)検出器(ATOMTEX, RKG-AT1320A)の特性を調査し、その特性影響を軽減するための検討を行い、本装置による測定精 度向上に繋がる有益な知見が得られ、今後のγ線放射性核種測定に有益な情報を示した。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

環境放射能除染学会 第2回研究発表会(船堀ホール、2013年6月5日~7日)

 1) 迫田章義・石井和之・工藤一秋・立間徹・赤川賢吾・小尾匡司・藤田洋崇・藤井隆夫・黒 岩義徳・高橋勇介(東京大学生産技術研究所)・佐藤理夫・島長義(福島大学共生システム理 工学類)

小規模分散型セシウム回収プロセスの実用化

2) 佐藤理夫(福島大学共生システム理工学類)

福島の再生可能エネルギーを福島県民のために

3) 〇塩谷昌之・小磯将広・島長義・佐藤理夫(福島大学大学院共生システム理工学研究科) 放射性セシウムに汚染された牛ふん堆肥の安定処分

環境科学会 2013年会(静岡県コンベンションアーツセンター「GRANSHiP」、2013年9月3日~4 日)

企画シンポジウム「小規模分散型放射性セシウム回収プロセスの実用化に向けて」

- 4) ③ 基調講演「除染の現状」佐藤理夫(福島大・理工)教授
- 5)⑧「福島県内の土壌中放射性セシウム濃度計測」島 長義(福島大・理工)特任研究員
- 6) ⑩「除染土壌による植物栽培」小平史圭(福島大・理工)学生

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの)

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- · 文部科学省:環境試料採取法, 1983
- ・渡辺和彦,後藤逸男,小川吉雄,六本木和夫:環境・資源・健康を考えた土と施肥の新知識, 農山漁村文化協会,2012
- ・藤原俊六朗:新版図解土壌の基礎知識,2013

Development of Small-scale and Distributed Process for Cesium Recovery from the Environment using Support-immobilized Adsorbent

Principal Investigator:	Akiyoshi SAKODA
Institution:	Institute of Industrial Science, The University of Tokyo 4-6-1 KOMABA MEGURO-KU, TOKYO 153-8505,
	JAPAN Tel: +81-3-5452-6348 / Fax: +81-3-5452-6348 E-mail: sakoda@iis.u-tokyo.ac.jp
Cooperated by:	Ishinomaki Senshu University, Fukushima University

[Abstract]

Key Words: Radioactive cesium, Contaminated soil, Prussian blue, Adsorption

We developed a small-scale distributed process, which enables to recover radioactive cesium from the contaminated soil in Fukushima generated by the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident.

The first step of the process is to extract radioactive cesium from the contaminated soil (especially soil of rice paddy field) with low environmental impact. The contaminated soil was heated up and stirred in water containing inorganic fertilizers. The extraction conditions, such as a chemical and its concentration of the fertilizer, pH, heating temperature, and so on, were experimentally optimized. Second, we newly developed and actually used the fibrous cesium adsorbent (Prussian blue cloth), where cesium is adsorbed with significantly high selectivity. Also, mass-production of this cloth was established. In order to examine the usefulness of thus proposed decontamination process, prototype equipment tests were carried out to recover radioactive cesium from 100-200kg contaminated soil in litate village, Fukushima prefecture. The results have shown that soil decontamination of more than 90 % was achieved with repeated uses of extraction solution, leading to nearly zero discharges of waste water from the process. The plant cultivation experiments were done using the soil decontaminated by the developed process to examine the effectiveness of reuse of decontaminated soil in agricultural field. It was clearly shown that when the mixtures of the decontaminated soil and untreated soil were used, plant growth in such mixed soil was about the same as that in untreated native soil.

Moreover, we investigated the transportation of radioactive cesium in forests, rivers, ponds

and so on in the area of high radioactivity to elucidate the possibility of recontamination with radioactivity of once decontaminated area. It was known that the radioactivity was carried by suspended solids involving biofilm and sediment. Especially, large amount of radio activity transportation from mountain forest and village forest was caused by the heavy rain falls.

Also, horizontal and vertical distributions of radioactive cesium in soil at several places in Fukushima prefecture were investigated. As a result of the investigation, the soil of rice paddy soil of a particular area was chosen as the sample for experiments by the decontamination process because of typical and suitable radioactivity for this work. Distribution of radioactive cesium in a vertical direction reconfirmed that radioactive cesium existed in soil within 5-cm-deep from the surface and the target of decontamination is such a surface soil.