

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

研究代表者 小崎 完 国立大学法人北海道大学大学院工学研究院エネルギー環境システム部門
参画機関 国立大学法人北海道大学、国立大学法人福島大学、国立大学法人九州大学、
学校法人東京工科大学、国立大学法人筑波大学、独立行政法人日本原子力研究開発機構
研究開発期間 平成24年度～26年度

1. 研究の背景と目的

福島第一原子力発電所の事故によって環境に放出された放射性 Cs により広い地域が汚染された。この汚染地域を除染し環境修復を図ることは、国家的・社会的に極めて重要で緊急性の高い課題である。一方で、広域での除染は大量の Cs 汚染廃棄物をもたらす。この Cs 汚染廃棄物は、土壌、金属、セメント、アスファルトなどに加えて、木材や動植物などの有機物を含む多種多様な混合体であり、今まで研究対象とされてきた放射性廃棄物とは大きく性状が異なる。特に廃棄体への大量の有機物の混入は、微生物分解によるガスの発生や化学的雰囲気の変化だけに留まらず、汚染有機物の分解による Cs の遊離化、有機分解生成物である有機酸による Cs 含有鉱物の溶解、微生物活動に伴う二次鉱物生成などを伴う可能性が高いことから、これらを安全かつ合理的に中間貯蔵あるいは最終処分するためには新しい科学的基盤を構築する必要がある。

そこで本研究では、Cs 汚染廃棄物の中間貯蔵および最終処分の現実的な安全評価を目的とし、まず、中間貯蔵の安全性に大きな影響を及ぼす廃棄体の性状と安定性ならびに現地での Cs の移行挙動を把握するため、福島県内における現地調査を行う。一方、最終処分までを見据えた安全評価研究として、現地調査において採取した環境試料を用いた室内試験を実施する。ここでは、Cs の鉱物への吸着挙動に及ぼす鉱物種および有機物の影響を実験的に評価し、さらにそれらの挙動を分子動力学法によって解析することで Cs-鉱物-有機物3元系での微視的な反応機構の解明を目指す。また、廃棄体中の微生物体内への Cs の取込・固定化機構を明らかにすることで、廃棄体の有する潜在的な核種閉じ込め機能を評価する。これら一連の研究により安全かつ迅速な Cs 汚染廃棄物の処理・処分を実現することが本研究の最終的な目標であり、これは福島第一原子力発電所事故による社会的・経済的な損失を低減させることにつながるものである。

2. 研究成果

2.1 現地調査

環境中の Cs の動態・分布を把握することを目的として、福島県双葉郡浪江町、大熊町、相馬郡飯舘村などで、表層土壌、土壌コア、植物、リター、鉱物などの試料を採取した(図1)。このうち、土壌および植物試料の一部に対してイメージングプレート(IP)を用いた放射能の分布測定(オートラジオグラフィ)を実施した。土壌試料では、IPの感光した部分と土壌の分布は一致しておらず、土壌中の放射能の分布が極めて不均一であることがわかった。同様に植物試料でも放射能は灰色に様に分布していて植物内に吸収されていると考えられる場合と、不均一な黒点となっており沈着した粒子が植物の外部に付着していると考えられる場合の両方が見られ、採取地点、植物の種類により様々であった。また、植物内部でも葉脈部分や実、根など、部位による濃度分布の差が見られた。

一方、土壌中での地下水の移行挙動を把握するため、福島県・飯舘村の湧水1か所および池水1か所を採取し、濾過および濃縮操作の後に、放射性セシウムの含有量を調べた。その結果、池水中には極微量(0.3 Bq/kg 程度)の放射性セシウムが存在していること、それらは $0.45\mu\text{m}$ 以下の微粒子に捕捉されている、もしくは溶存している可能性が示唆された。一方、湧水およびSSの放射性セシウムは検出限界値(8mBq/L)以下であった。なお、土壌中のガスの移行挙動については、福島大学構内にラドプローブを設置し、モニタリングを実施中である。

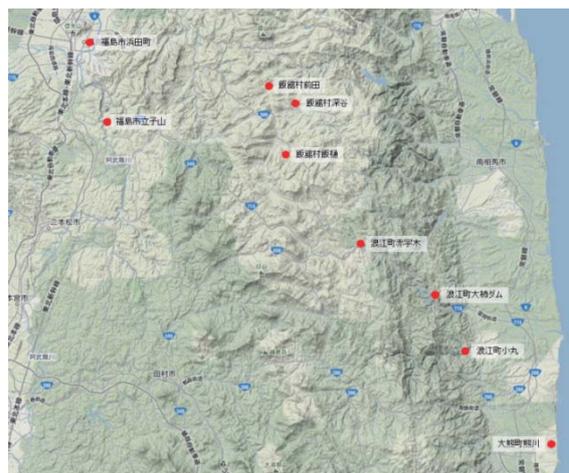


図1 植物試料採取地点

2. 2 土壌中Csの収脱着挙動への有機物影響調査

(1) 鉱物影響調査

福島県双葉郡大熊町で採集した三土壌を分析に用いた。表1にサンプル採取時点でのCs-137放射能濃度を示す。全ての土壌が福島第一原発事故由来のCsにより高濃度に汚染されていることが分かる。粉末X線回折分析および走査型電子顕微鏡観察により、全ての土壌で主要な鉱物はquartzであることが分かった。また、他の鉱物相は採取地点により異なり、夫沢-東ではakaganeite、seiferite、夫沢-西ではkaolinite、cristobalite、albite、小入野-東ではcristobalite、albiteであった。これらを水簸により分画した試料では、montmorillonite、illite、kaolinite等の層状アルミノケイ酸塩鉱物が認められた。

表1 土壌試料のCs-137放射能濃度

採取地点	放射能濃度 (Bq/kg)
①夫沢-東	3.80×10^5
②夫沢-西	1.11×10^6
③小入野-東	2.50×10^5

(2) 有機物影響調査

廃棄体の主要構成成分である汚染土壌中において有機物と結合する放射性セシウムを定量し、土壌構成物における有機物の影響を評価するため、上述の大熊町で採集した三土壌試料に対して、逐次抽出法を適用した。表2に実験に用いた逐次抽出に用いた試薬を示す。

ここでは、Csを吸着相毎に6つのフラクション(水溶性、イオン交換性、炭酸塩、金属酸化物、有機物、残渣)に分画した。得られた実験結果を図2に示

表2 逐次抽出試験で用いた抽出剤

Fractions	Extractants
F1- 水溶性画分	Milli-Q, 24 h
F2- イオン交換性画分	NH_4OAc , pH 8.0. 24 h
F3- 炭酸塩	NH_4OAc , pH 5.0. 24 h
F4- 金属酸化物	$\text{NH}_2\text{OH-HCl}$, 95 °C, 24 h
F5- 有機物	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-HNO}_3$, pH 2.0, 95 °C, 2 h x 2, $\text{NH}_4\text{OAc-HNO}_3$, 1 h
F6- 残渣	Total Cs - (F1 + F2 + F3 + F4 + F5)

す。水溶性の Cs⁺は 1%以下であり、環境中での Cs の溶出・移行は起こりにくいと言える。また、炭酸塩、金属酸化物、有機物はいずれの土壌でも主要な Cs 吸着相ではないが、NH₄Cl による抽出を行ったイオン交換性の画分では、4.0-21%と比較的多くの Cs が溶出する結果が得られた。ここでは特に膨潤性の層状アルミノケイ酸塩の層間陽イオンである K⁺、Na⁺、Ca²⁺とのイオン交換によって吸着した Cs が、逐次抽出試験にてイオン交換性画分の Cs として溶出したと考えられる。一方で、63%以上の Cs が難溶解性の画分に存在した。福島第一原子力発電所事故由来の放射性 Cs は、ほとんどが層状アルミノケイ酸塩に強く結合していると分かった。

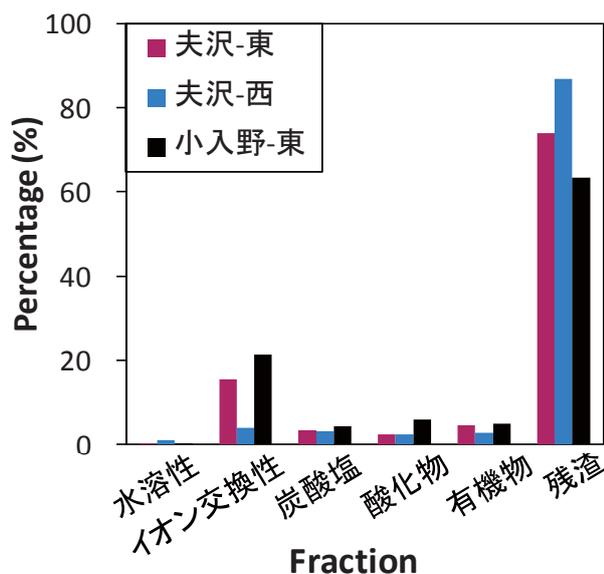


図2 各 Cs 吸着相における ¹³⁷Cs の存在割合

(3) 分子動力学計算

Cs は雲母鉱物のエッジ部分、特にフレイド・エッジ・サイトに選択的に収着することが知られている。ここでは、層間を持たないパイロフィライトのエッジ部分での Cs の収着挙動を分子動力学計算によって計算し、鉱物エッジでの錯形成サイトを明らかにするとともに、そこでの錯形成に及ぼす pH の影響を検討した。シミュレーションでは、エッジとエッジの間に幅 60 Å のスペースを開けて水分子を充填し、エッジ表面の水酸基を脱プロトン化することにより、pH を pH=pKa1 と pH>> pKa1 に調整し、鉱物の負電荷は Cs イオンでチャージバランスをとった。計算は、温度 298.15 K、圧力 1.0 atm の一定条件下 (NPT) にてシステムを約 1.6 ns 平衡化させた後、500 ps のシミュレーションを行って収集したデータを解析した。計算の結果、Cs はパイロフィライトのエッジ部分と内圏錯体、外圏錯体、拡散層での錯形成などの数種類の表面錯体を形成すること、また、外圏錯体、拡散層での錯体の形成は少なく、ほとんどはエッジ部分と内圏錯体を形成することが明らかになった。さらに、錯体形成サイトは pH=pKa1 で強い内圏錯体が 2 種類、弱い内圏錯体が 1 種類あり、このうち強い内圏錯体の一種では、Cs は六員環の一部に入り、粘土シート 2 枚を架橋結合する構造をとることが明らかになった (図3)。また、pH が高くなるとエッジ部分の粘土鉱物の構造が変化し、水素結合によって安定化され、それに伴い、Cs が二量体として結合する新たな錯体形成サイトが出現することも認められた。

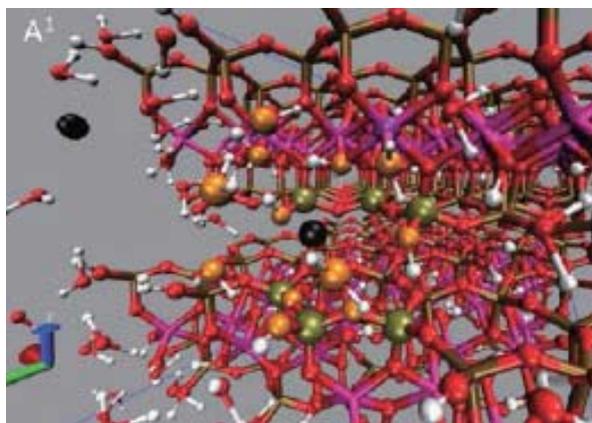


図3 Cs とパイロフィライトエッジの錯体形成の結合状態拡大図 (O: オレンジ、Al: 紫、Si: 黄土色、Cs: 黒)

2. 3 Cs の収脱着挙動に及ぼす微生物影響調査

(1) 微生物群集解析・分離培養

微生物影響調査の一部として、福島県内で採取した土壌中の微生物生菌数の測定および微生物群集解析を行った。生菌数の計測には希釈平板法を用いた。また、採取した土壌に存在する微生物の多様性、存在割合などの知見を得るために、クローン解析を用いて微生物群集解析を行った。ここでは、得られた真正細菌 16S rRNA 遺伝子の PCR 増幅産物をクローニングし、各 96 クローンのシーケンス解析を実施した。また、得られた DNA 配列の相同性検索 (BLAST 検索) を行い、クローン毎に近縁な細菌種を予測した。一方、生菌数測定で使用した寒天培地から、複数のコロニーを釣菌して微生物を単離した上で同定した。以上の解析の結果、福島県内の蕨平の畑および福島大学キャンパスにて採取した土壌サンプルの菌体密度は、それぞれ $2.4(\pm 0.9) \times 10^7 \text{ g}^{-1}$ および $3.3(\pm 0.9) \times 10^7 \text{ g}^{-1}$ であり、両土壌で同程度であることが明らかになった。また、微生物群集解析では、*Acidobacterium* 属に近縁な細菌が比較的高頻度に検出された。このうち、5 株の微生物を単離し、同定を行った結果、それぞれ *Burkholderiaceae* bacterium、*Sphingomonas* sp.、*Pseudomonas* sp. F17、*Pseudomonas* sp. PALXIL01、*Novosphingobium* sp. に高い相同性を示すことがわかった。

(2) Cs の微生物への取込機構の解明

モデル微生物を用いた Cs 取込試験手法を確立するため、原核生物である蛍光菌 (グラム陰性菌)、ロドコッカス菌 (グラム陰性菌) 及びバチルス菌 (グラム陽性菌) と、真核生物である酵母を用い、Cs を添加した液体培地法及び寒天培地法について有効性を試験した。その結果、酵母への Cs の取り込みを確認した。さらに、液体培地法により取り込み量の評価が可能であること、寒天培地法ではオートラジオグラフィ解析から、放射性 Cs が濃集した位置を mm 程度の分解能で特定できることが分かった (図 4)。また、反応後の酵母の透過型電子顕微鏡観察より、細胞表面では粒子生成などが行われておらず、EDS 組成分析より Cs は細胞表面上では検出されなかった。この結果は、細胞表面へ吸着した Cs は低濃度に一様に分布していることを示唆した。

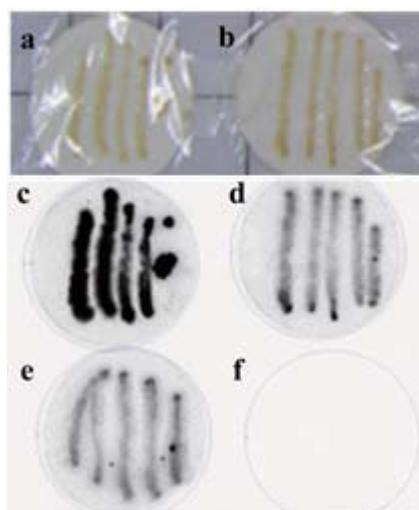


図 4 Cs の微生物への取込試験手法の一例。放射性 Cs を含む寒天培地の上にニトロセルロース膜(2 インチ)を載せ、その上で培養した酵母像 (a, b) とオートラジオグラフ像 (c~f)

3. 今後の展開

事業の 1 年目の所期の目標を達成した。その中で、土壌中の鉱物相について詳細な分析を行うとともに、透過型電子顕微鏡による原子・ナノスケールでの Cs 存在状態を解析する必要性、土壌中に植物の根が多く含まれていることから、Cs の移行挙動への根圏微生物の影響を明らかにしていくことが有益であることが示唆された。これらに基づき、根圏微生物の専門家の参加も得て、2 年目の計画を実施中である。