研究論文

904. 沿岸海底土への放射性核種の分配 および吸着挙動

福井正美*, 藤川陽子*, 井岡達也**,
木村雄一郎**, 本田嘉秀**, 桂山幸典**

(1988年 7月29日 受理)

Partitioning of Radionuclides for Coastal Sediments and Adsorptive Behavior

By Masami FUKUI, Yoko FUJIKAWA, Tatsuya IOKA,
Yuichiro KIMURA, Yoshihide HONDA and Kousuke KATSURAYAMA

Due to lack of substitution for the parameters in radiological impact assessment, major efforts have been invested in the measurements of solid-liquid distribution coefficients of radionuclides, the so-called K_d values, though question has been raised about the extent of applicability. Five γ -emitting radionuclides (^{85}Sr , ^{137}Cs , ^{65}Zn , ^{54}Mn , ^{60}Co) were used as tracer for coastal sediments collected from the Uchiura Bay in the Kinki District and several factors which can influence the K_d value were examined under *in-vitro* study. These include; the recovery ratio of radioactivity by the solid and liquid phases, the phases used to estimate the K_d , the grain-size of solids, washing and sieving effects with both deionized and sea water, the solid-liquid ratio, the time allowed for equilibration, the initial concentration of tracer and adequacy of Henry's law. An adsorption model which superposed the linear isotherm for the fast reaction mechanism and the first order kinetics for slow sorption has been presented with procedure to obtain both K_d and the rate constant in batch system.

KEYWORDS: *distribution coefficient, radiological assessment, gamma emitting radionuclide, adsorption, coastal sediment, solid-liquid ratio, particle size, wet-sieving, equilibration, Henry's law, first order kinetics*

I. 緒 言

わが国では発電用原子炉による発電比率がすでに30%に至り、これらはすべて沿岸に立地している。近畿地方では福井県内の若狭湾沿岸だけでも12基が運転され、ごく低濃度の放射性液体廃棄物が放出されている。このような環境における放出放射性物質による汚染の把握は、主としてモニタリングにより実施されている。国外ではこれにより空間的および経時的な変化が認められる海域はあるが⁽¹⁾、わが国では少ない⁽²⁾。したがって、将来における汚染予測を環境モニタリング手法のみにより行うことは困難であり、一般公害、

例えば大気汚染や温排水予測と同様に数値シミュレーション手法によることも必要と考えられる。しかしながら、対象を海水および取着能の大きい底質土に限定しても、シミュレーションに用いるパラメータが*in-situ*では求め難いことから、*in-vitro*実験手法により決定せざるをえない。

従来、このようにして得たものが実環境を再現したものでないこと、および得られるパラメータの変動が

* 京都大学 原子炉実験所(Res. Reactor Inst., Kyoto Univ.)

** 近畿大学 理工学部 (Fac. of Sci. Technol., Kinki Univ.)

実験条件により大きく影響されることなどの指摘がなされてきた⁽³⁾。しかしながら、底質土と海水との間の放射性物質の分配についても他に汚染の指標となる適切なパラメータが提案されていないこと、種々の実験条件の違いによる分配係数(K_d)の変動を把握することなどによりシミュレーションに用いられ得る値を推定することも可能であると考えられる。欧米では“ K_d or not K_d , that is the question”⁽⁴⁾として、吸着パラメータの妥当性が論議されている。したがって、本報では実験条件(供試底質土の乾湿および処理状態、底質土粒径、固・液相比、平衡到達時間と等温吸着線、温度など)に伴う吸着パラメータ変動の把握を目的とした。

Ⅱ. 実験方法

1. 試料

バッチ実験に用いた底質土は、若狭湾高浜の内浦湾においてエックマンバージ型採泥器を用いて、水深2~30 mの表層から採取したものであり、それらの地点をFig. 1に掲げる。これらの試料(T-1~6)は、採取後数日以内に980 μ m径のふるいと海水を用いて湿式分別し、貝殻などの破片を除去した。採取した表層の海水もメンブランフィルタ(TM-2, 0.45 μ m)を用いてろ過し、これらの試料は実験に供するまで暗冷所に保存した。本研究では、上述した海底土以外に大阪湾泉州沖5 kmの底質土(Osと記す)および海水系での分配と比較するための淡水系試料(京都大学原子炉実験所内

Fig. 1 Sampling locations of coastal sediments at Uchiura Bay

の今池底質土: I-1, 排水監視貯留槽底質土: I-2, 同敷地内30 cm深さの大阪層群土壌: L, 豊浦標準砂: S)も一部バッチ実験に用いた。これら供試土は農学会法⁽⁵⁾によれば、次のように区分される。

粗砂: T-6, I-2, 細砂: T-1~T-5, L, S,

シルト: Os, I-1

実験室で測定した内浦湾底質土の酸化還元(Redox)電位は-50~-150 mV(T-6は50 mV)であり、湾内に多く分布するシルト質細砂の多くは還元的環境にある。また、これら試料の強熱減量⁽⁶⁾は5~7%程度、代表的に測定したT-5試料の粒径累積曲線から求めた底質土の平均径 D_{50} は120 μ mであった。

2. 使用放射性核種

吸着実験(バッチ法)のトレーサにはすべて塩化物形態の放射性核種である⁸⁵Sr, ¹³⁷Cs, ⁵⁴Mn, ⁶⁵Zn, ⁶⁰Coを混合して用いた。バッチ溶液には¹³⁷Csおよび⁵⁴Mnが無担体状である以外は数ppb~数十ppb程度の安定同位体が含まれており、その放射能濃度は単体核種について 10^{-3} μ Ci/mlのオーダーに調整した。これらの測定には、Ortec社製(Model 8101), 58.5 cc Ge(Li)検出器およびCanberra社製MCA(Model 8100)を用いた。

3. 実験手順

本研究に用いた通常のバッチ実験の手順は、以下の通りである。

- (1) メンブランフィルタ(TM-2, 0.45 μ m)を用いてろ過した海水(pH 8.1~8.2)54 mlに、前述した放射性核種溶液1 mlを添加し、約1週間静置する。このバッチ溶液(pH 7.5~7.7, Redox電位185~195 mV)5 mlを採取し、トレーサ初期濃度測定試料とする。
- (2) 乾燥土の場合は一定量を秤量する。湿潤試料は先端をカットした注射器で所定容量を採取する。これらをバッチ内に投入し、5日間、2回、数分/回の頻度で混合し、その後2日は静置する。
- (3) バッチ内の上澄液をTM-2フィルタでろ過し、その5 mlを吸着終了時の液相濃度測定試料とする。
- (4) バッチ内の上澄液を排除した後、容器を乾燥し、その試料の少量を固相濃度の測定試料とする。この場合、1 N HClを測定容器内へ添加し、2日以上接触時間後に放射能濃度を測定し、液体試料5 mlと同じ測定効率を得られるようにした。
- (5) 以上の手順において、湿潤試料の乾燥重量やろ紙への付着水量などあらかじめ測定が困難である

ものは、吸着実験終了後に得た乾燥重量との差から求めた。

- (6) 固・液相間における放射性核種の分配係数は、以上の手順から次式に従って算定される。

$$K_d = Q/C \quad (1)$$

$$K_i = \{C_0/C - V'/V - \alpha/(VC)\} \cdot V/\omega \quad (2)$$

ここで、 Q : 固相濃度 (unit/g-dry)

C : 接触液濃度 (unit/ml)

C_0 : 初期溶液濃度 (unit/ml)

V : 初期溶液量 (ml)

V' : 湿潤土の付着水を含む溶液量 (ml)

w : 固相の乾燥重量 (g)

α : 器壁やフィルタへの吸着損失 (unit)

(1)式により得られる K_d は、バッチ内の固・液相濃度を直接測定することにより得られる分配係数であり、(2)式により得られる K_i は底質試料の乾燥・湿潤に関係なく、液相濃度変化のみから得られる分配係数である。(2)式は一般形であるが、ここで $V=V'$ 、 $\alpha=0$ として算定される分配係数が簡便法として通常よく用いられている。

Table 1 Relative concentrations (C/C_0) of radionuclides in liquid phase for three kinds of stock solutions C_0 and percentage ξ (%) of radioactivity retained on filter paper TM-2(0.45 μ m) for following cases; ① filtered within 1 day after adjusting stock solution, ② filtered after 12 days settlement and ③ filtered for the filtrates of ① after 11 days

	^{85}Sr	^{137}Cs	^{54}Mn	^{65}Zn	^{60}Co
① Filtered within 1 day					
C/C_0	1.01 $\pm$ 0.04	1.00 $\pm$ 0.02	1.02 $\pm$ 0.04	1.03 $\pm$ 0.07	1.01 $\pm$ 0.02
ξ (%)	0.32 $\pm$ 0.03	0.22 $\pm$ 0.06	0.40 $\pm$ 0.06	0.51 $\pm$ 0.02	0.38 $\pm$ 0.06
② Filtered after 12 days					
C/C_0	0.99 $\pm$ 0.03	0.98 $\pm$ 0.01	0.92 $\pm$ 0.10	0.99 $\pm$ 0.03	0.95 $\pm$ 0.03
ξ (%)	0.29 $\pm$ 0.01	0.31 $\pm$ 0.01	0.63 $\pm$ 0.03	0.60 $\pm$ 0.08	0.47 $\pm$ 0.08
③ Filtrate of ① after 11 days					
C/C_0	0.98 $\pm$ 0.03	0.99 $\pm$ 0.02	0.99 $\pm$ 0.07	0.98 $\pm$ 0.03	0.98 $\pm$ 0.02
ξ (%)	0.29 $\pm$ 0.01	0.30 $\pm$ 0.01	0.58 $\pm$ 0.06	0.60 $\pm$ 0.10	0.37 $\pm$ 0.08

Number of sample; 5 batches

これによれば、 ^{85}Sr と ^{137}Cs の捕集率が他の3核種に比べて小さい傾向を示しているが、濾紙による吸着損失が1%を超過するものはない。したがって、Fukaiらの⁷⁾は海水に溶存する放射性核種の形態が3日程度では変化しないとしているが、ガラス器壁への吸着を含めて、室温下(28 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$)で10日以上静置しても、溶液中の放射能濃度が濾過操作により影響を受けるほど変化することはないことが判明した。

2. K_d の時間変化

始めに、前章で述べた実験手順において固・液相間の吸着平衡関係を検討するために、ほぼ同じ容量の

Ⅲ. 実験結果および考察

1. バッチ液相における放射性核種の吸着損失

TM-2フィルタを用いて濾過した海水に5種類の放射性核種を混合した溶液10試料を作成し、底質土を添加しない状態で、①5試料は作成後ただちに濾過、②残りの5試料は作成の12日後に濾過、③①の濾液を初期濃度として11日後に再び濾過した各場合について、液相の濃度変化率 C/C_0 を測定した。濾過に用いたメンブランフィルタは、前述したTM-2(0.45 μ m)である。

Table 1に示すように、①、③の場合は混合したどの放射性核種も濾過による有意な吸着損失は認められず、 C/C_0 はほぼ1であった。②の場合は、 ^{54}Mn と ^{60}Co についてのみ、それぞれ8と5%程度の相対濃度低下が認められた。ちなみに、①、②の場合について、5試料のフィルタによる各放射性核種の捕集率(濾過に供された全放射能量に対するフィルタに捕集されたものの比率 ξ (%))をTable 1に掲げた。

T-3底質土を湿潤状態で採取し、1, 3, 7, 33日の接触時間条件で、 K_d を(1)式に従って算定した。核種によっても異なるが、Duursmaらの⁶⁾の実験によれば、底質土を懸濁させた状態では吸着平衡到達には10日程度の接触時間が必要である。連続に固・液相を攪拌した場合、固体の細粒化およびそれに伴う化学成分の溶出など、底質土のあるべき状態とは異なる室内実験条件が想定されるため、本研究では連続的な攪拌を実施していない。 ^{60}Co など、核種によっては一部の溶存形態が、イオン状から CoSO_4 などの電気的中性種に変化するが⁶⁾、Fig. 2の結果をみれば、前述したような攪拌状態でも

シルト質細砂、室温、固・液相比 (V/ω) 15 ml/g の条件下で、約 7 日の接触時間で平衡状態が達成される。

Fig. 2 K_d values of ^{85}Sr , ^{137}Cs , ^{65}Zn , ^{60}Co and ^{54}Mn with elapsed time for T-3 sediment

不均質系においては、イオン交換現象などを主とする比較的早く反応が進行する吸着機構以外に、Fe, Al, Si, Mnなどの酸化物への化学吸着⁽¹⁰⁾、土粒子細孔内拡散による収着⁽¹¹⁾など、遅く進行する機構も存在する。このような機構を含めても Fig. 2 の 7 日および 33 日の K_d の外挿線から推定すれば、年オーダーの接触時間でも高々その変動は数倍以内で安定すると考えられる。したがって 7 日程度の室内実験により得られる K_d を安全評価パラメータに用いることは可能と考えられ、以下ではこの接触時間条件の下でその変動についてさらに検討を進める。

3. K_d , K_i の粒度依存性と試料前処理に伴う変化

底質土吸着能の粒度依存性を検討するため、汙過海水を用いて 5 つの粒度区分 (I: $<74\ \mu\text{m}$, II: $74\sim125\ \mu\text{m}$, III: $125\sim250\ \mu\text{m}$, IV: $250\sim500\ \mu\text{m}$, V: $500\sim980\ \mu\text{m}$) にふるい分けた湿潤試料 (T-5) を用いた。試料の

水洗および乾燥による影響を比較のために、これらの各区分の湿潤試料をイオン交換水により水洗し、乾燥後に固・液相比を一定 ($25.5\ \text{ml/g}$) にする目的で、 $2.0\ \text{g}$ を採取した処理土についても K_d , K_i を求めた。その結果を Fig. 3 (a), (b) に掲げる。

はじめに、処理土 (Fig. 3 (a)) および湿潤試料 (Fig. 3 (b)) とも多くの場合、 K_i (点線) は K_d (実線) より少し大きくなる。この傾向は分配係数の小さい ^{85}Sr の場合に顕著であるが、それでも K_i/K_d は 2 以内と見なせる。Table 1 に掲げたように、放射性溶液のみを汙過した場合の液相濃度変化は小さくても、固体試料が懸濁した場合は懸濁物質のガラス容器への吸着が生じるため、それに吸着された放射性核種の吸着損失が生じる。したがって、液相濃度変化のみから算定される K_i が K_d よりも僅かではあるが大きくなるのは避けられない結果である。

Fig. 3 (a) に示した処理土の K_d が、Fig. 3 (b) の湿潤試料の K_d と比べて 2 倍以内と小さい核種は ^{85}Sr , ^{65}Zn であり、 ^{137}Cs , ^{54}Mn , ^{60}Co の変化は大きい。イオン交換水による水洗が底質土に付着していた Na イオンを減少させ、 ^{137}Cs の K_d 増加に寄与したことは明らかである。Fig. 3 (a), (b) いずれの場合も、区分 V 以上 ($>250\ \mu\text{m}$) では区分 II 以下 ($<125\ \mu\text{m}$) の試料に比べて K_d が小さくなる傾向を示し、従来指摘されている粒度 (表面積) 依存性を確認したが、湿潤土では ^{54}Mn と ^{60}Co の区分 I ($<74\ \mu\text{m}$) での K_d が著しく低下する傾向が認められた。これらの核種は、前述したような酸化物や土粒子表面を被覆している有機物との親和性が高い。

区分 I の細粒土には、表面積が大きいためこのような遷移元素を強く吸着する媒体が粗粒土に比べて多く含まれている。海水を用いても底質土をふるい処理することは、この操作による吸着媒体の流失率も大きい。このことが最も細かい粒土に対して ^{54}Mn および ^{60}Co の K_d が小さくなった原因の 1 つと考えられる。放射性核種が吸着した土粒子表面の酸化物の溶出は溶液のイオン強度が影響するため、海水よりイオン交換水を用いて水洗した場合の方が顕著になる。Fig. 3 (a) の処理土では区分 I~III において Fig. 3 (b) ほど K_d の変化が見られず、また K_d 値そのものが小さいことは、このような成分の溶出が十分に進行した結果と考えられる。

同様に、海水を用いて T-2 試料をふるい分け、細粒土の区分 I で ^{54}Mn と ^{60}Co の K_d が小さくなる現象を追試した結果を Fig. 4 (a) に示す。Fig. 4 (b) は、同じ試料を 4 ヶ月保存後にバッチ実験に供した結果である。こ

Fig. 3 K_d values of sorbed radionuclides for different size fractions for two types of sediments; a) sediment fractionized with deionized water and dried, b) wet-sediment only fractionized with sea water

れによれば、4ヵ月保存後の区分Iにおける ^{54}Mn と ^{60}Co の K_d 値は大きく回復している。この K_d の差異は、両図のどの区分においても ^{137}Cs の K_d 値が良好な再現性を有していること、Fig. 4(a)の区分Iだけをみてもトレーサとして混合されている他の核種の K_d 値が低下していないことおよび複数試料の再現性などから、実験手法による誤差および採取試料の物理化学的性質の違いによる変動ではないことがわかる。

底質土を海水と共にカラムに充填し、室内(暗冷所)に3ヵ月間保存したものの成層土上部1~2 cmが酸化層となって変色したことから、区分Iでの ^{54}Mn と ^{60}Co の K_d 値の回復は、保存期間中における酸化物の再生成もしくは微生物活動による試料の変質と有機物による土粒子の再被覆などが考えられる。

以上のように、*in-vitro* 吸着実験に用いる海底土の処理に伴う分配の変化は、従来 ^{137}Cs については指摘されていたが⁽¹²⁾、本研究で用いた他の核種についても、湿式法による攪拌・水洗・乾燥などの前処理が環境試料の K_d を大きく変動させる要因となっていることがわ

かった。したがって、そのような処理はできるだけ実施すべきではない。

4. 固・液相比率と K_d

固・液相比率(V/ω)が K_d に影響を及ぼすことも従来から指摘されているが⁽¹³⁾、これは V/ω の相違による溶出化学成分量が共存イオンとして放射性核種の吸着に競合するためと考えられる。それゆえ、 $V/\omega=25$ (ml/g)として1週間接触させた非放射性の河過海水と、T-6処理土(イオン交換水洗、乾燥試料)を用いて、溶出化学成分濃度を一定と考えられる条件に調整して K_d を求めた。その結果をFig. 5(a)に掲げる。これによれば、 V/ω が8と小さくなれば、 ^{65}Zn の K_d は1/5程度になるが、 ^{85}Sr を除くと V/ω が10~400の範囲において2倍以内で一定と見なせる。 ^{85}Sr は通常 K_d が10以下と被吸着能が小さく、 V/ω が小さくなるほどCaなどの溶出により共存イオン濃度が高くなるので、 K_d が小さくなる傾向を示す。なお、この V/ω をパラメータとした実験において、原液および河液のpHは 7.6 ± 0.1 および 7.5 ± 0.1 、Redox電位は 220 ± 20 および 160 ± 10

Fig. 4 K_d values of five radionuclides for different size fractions with same wet sediment (T-2) in different aging; a) samples used within 1 week after fractionation, b) samples aged for 4 months after fractionation

Error bars represent the deviation for duplicate samples and the deviations are equal to or smaller than the size of the symbol, if no bar appeared.

mV 程度と小さな変化であった。

Fig. 5 (b) には、上述したような処理土および溶出液は使用せず、980 μm 以上の成分のみを除去した T-3 湿润試料と河過海水を用い、 V/ω をパラメータとした K_d の結果を掲げる。これによれば、通常 K_d が 10^3 以上と被吸着能の大きい ^{54}Mn 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn の場合、 V/ω が 10 以下になれば K_d は 1 桁以上低下する。したがって、 K_d の変動を 2 倍程度以内にするためには、 V/ω を 10~100 の範囲とする必要がある。

^{85}Sr については、 V/ω が 100 以上になれば K_d が 3 倍以上変動するが、 K_d そのものが小さいため、沿岸海洋環境での底質汚染(蓄積)の観点からは、特にその値の変動は問題ではない。豊浦標準砂(石英砂: S)および陸土(細砂: L)と淡水を使用した結果でも、 V/ω が 10~200 の範囲においては、上述した核種の K_d は V/ω の増加とともに漸増する傾向を示すものの、2 倍以内の変動内にあることが判明している。 V/ω が 10 以下の場合、すべての固相が均質に液相と接触しない恐れ

あることと溶出化学成分量の増加とから、また 200 以上の比率では固相への放射性核種の移行率が少ないため、固相以外への吸着損失など K_d 算定に種々の補正が必要になる。これらのことから、バッチ法による沿岸底質土の K_d の算定は、 V/ω として 10~100 (ml/g) の範囲で行うのが妥当である。

5. 等温吸着線と K_d の妥当性

K_d の算定においては固・液相間の濃度平衡状態が仮定されている。したがって、 K_d モデルの妥当性は (1) 式の直線性を検討することが 1 つの方法である。そのため沿岸底質土 T-3、Os、淡水系池底質土 I-1、I-2 の 4 試料について、バッチ内の初期放射性溶液濃度 (C_0) を 5 段階(各 2 試料)に調整した条件で K_d を求めた。固・液相間の接触時間は 1 週間である。 V/ω を 14~16 とほぼ一定にして採取した湿润試料 T-3 の等温吸着線の 1 例を Fig. 6 に、またこれら 4 試料について、Freundlich 型 ($Q = m C^n$) と近似した回帰式の定数 (m , n) および相関係数 (r^2) などを Table 2 に掲げる。

Fig. 5 K_d values for two types of sediment in different ratios V/w ; a) sediments (T-6) were sieved with deionized water and dried, b) wet sediments (T-3) of which coarse sand ($980 \mu\text{m}$) was removed

Fig. 6 Adsorption isotherms for five radionuclides with T-3 sediments where the open symbols were obtained for the liquid concentrations after 7 days contact time and the closed symbols were for the initial concentrations in batch.

Fig. 6には、 $Q-C$ (中空記号)のみでなく $Q-C_0$ (中途記号)も掲げた。Table 2によれば、多くの場合、どの核種についても相関係数は1に近く、等温吸着線はFreundlich型に近似される。しかしながら、 ^{54}Mn と ^{60}Co のように被吸着能が大きい核種は n が1より大きい場合が多く、 K_d 算定の仮定となるHenry型には従わないことがわかる。

Table 2に掲げたT-3試料の $Q-C_0$ に関する回帰式の定数 n は0.90~1.06の範囲にあり、相関係数もほぼ1に近いことからHenry型と近似できる。(2)式の誘導と同様に、固・液相接触前後の収支式から $\alpha=0$, $C=Q/K_d$ とすれば(3)式が得られ、理論的に Q が C_0 に比例することは誘導される。

$$Q = mC_0 \quad (3)$$

$$\text{ここで、} m = (V'K_d^{-1}V^{-1} + wV^{-1})^{-1} \quad (4)$$

(4)式から、

$$K_d = (m^{-1} - wV^{-1})^{-1}V'V^{-1} \quad (5)$$

被吸着能が大きい核種の K_d 算定においてその変動が大きいのは、 C が小さくなることも原因の1つであ

Table 2 Constants determined for regression equation of Freundlich type isotherm ($Q=mC^n$) and geometric means of K_d values for four geologic media

	^{85}Sr	^{137}Cs	^{54}Mn	^{65}Zn	^{60}Co
T-3(Q-C)					
m	3.6	7.8×10^1	4.9×10^3	1.8×10^3	5.2×10^3
n	0.94	1.15	1.25	0.99	1.35
r^2	1.00	0.97	0.74	0.97	0.89
K_d	2.4 ± 0.3	$(1.7 \pm 0.4) \times 10^2$	$(4.6 \pm 2.0) \times 10^3$	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^3$	$(4.8 \pm 1.5) \times 10^3$
O₂(Q-C)					
m	3.5	3.2×10^2	3.4×10^4	2.4×10^3	4.8×10^3
n	1.02	1.00	1.75	1.00	2.66
r^2	0.99	0.99	0.70	0.99	0.92
K_d	4.0 ± 0.5	$(3.3 \pm 0.4) \times 10^2$	$(2.0 \pm 1.4) \times 10^4$	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.9 \pm 1.4) \times 10^4$
I-1(Q-C)					
m	2.2×10^2	2.5×10^3	2.9×10^2	6.9×10^3	1.0×10^3
n	0.96	1.03	0.92	1.22	0.93
r^2	1.00	0.97	0.99	0.86	0.98
K_d	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^2$	$(2.7 \pm 0.5) \times 10^3$	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^2$	$(8.3 \pm 3.3) \times 10^3$	$(9.0 \pm 1.6) \times 10^3$
I-2(Q-C)					
m	3.1×10^1	1.0×10^3	2.4×10^2	5.3×10^2	2.5×10^1
n	0.96	1.19	2.90	1.10	3.64
r^2	1.00	0.97	0.79	0.96	0.83
K_d	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^1$	$(1.5 \pm 0.4) \times 10^3$	$(1.1 \pm 1.0) \times 10^3$	$(6.3 \pm 1.6) \times 10^2$	$(9.5 \pm 7.2) \times 10^2$
T-3(Q-C₀)					
m	1.8	9.0	1.8×10^1	1.7×10^1	1.4×10^1
n	1.02	1.06	0.90	0.94	0.95
r^2	1.00	1.00	1.00	1.00	0.98

Number of sample 8~10

り、(1)式によらず(5)式から K_d を算定する方法も考えられる。いずれにしてもQ-C等温吸着線においてはほぼHenry型で近似される ^{85}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{65}Zn の3核種については K_d を算定する意味はあるが、 ^{54}Mn 、 ^{60}Co の2核種についてはこれらの K_d の濃度依存性が大きいことに留意すべきである。

6. 固・液相での放射能回収率と沿岸海底土の K_d 値

K_d 値は前述したような種々の実験条件により変動するが、それ以外には放射性核種の実験系における吸着損失による誤差の程度についても検討する必要がある。第Ⅲ-1節では液相のみからの吸着損失を検討し、10日程度の接触時間でもガラス器壁や濾紙による吸着

損失は少ないことを示した。固・液両相が接触した場合は懸濁性粒子の器壁や濾紙への吸着に伴う損失も想定されるので、バッチ内の初期投入放射能に対する固・液分配後の比率として、(6)式で表わされる回収率 η を算定する。

$$\eta = (\omega Q + V' C) V^{-1} C_0^{-1} \quad (6)$$

Table 3には、Fig. 5およびFig. 6に掲げた結果に関しての η を示す。これによれば、 ^{85}Sr と ^{137}Cs については、回収率はほぼ1である。 ^{54}Mn と ^{60}Co の場合は、イオン交換水による水洗および乾燥処理により、 K_d が 10^2 オーダーと小さくなった場合(Fig. 5a)のみ回収率は90%以上であるが、湿潤試料を用いた場合(Fig. 5b)、

Table 3 Recovery ratios η of radioactivities by solid and liquid phases to those injected initially into batch solution

	^{85}Sr	^{137}Cs	^{54}Mn	^{65}Zn	^{60}Co
T-6(dry) (Fig. 5a), $N=8$	1.03 ± 0.04	1.03 ± 0.05	0.96 ± 0.02	0.80 ± 0.06	0.93 ± 0.06
T-3(wet) (Fig. 5b), $N=8$	0.99 ± 0.10	1.01 ± 0.02	0.73 ± 0.17	0.99 ± 0.07	0.73 ± 0.13
T-3(wet) (Fig. 6, $N=10$)	1.03 ± 0.05	1.03 ± 0.06	0.75 ± 0.12	0.77 ± 0.08	0.75 ± 0.14

N : Number of sample

Fig. 6)は73~75%と低下する。この未回収の放射能は、河過時の河紙およびガラス器壁への懸濁性微粒子の吸着に伴うものと考えられるが、これをすべて Q の増加分と見なしても K_d の変動は数10%にすぎない。このことは、第Ⅲ-3節で K_d , K_i の差異がファクタの変わるほどの誤差ではないことが示されたことから実証されている。

以上述べたように、 K_d 値に影響を及ぼす種々の実験条件があるので、できるだけ攪拌せずに採取後6ヵ月以内に実験に供した湿潤試料(V/ω : 25~40 ml/g, 7日間接触)を用いて、Fig. 1に示した各地点の K_d (ml/g)を算定した。その結果、各放射性核種の内浦湾に分布する代表的な暗青色のシルト質細砂に対する K_d 値は類似しており、6試料の平均値は以下の通りであった。

$$\begin{aligned} {}^{60}\text{Co}: (1.3 \pm 0.6) \times 10^4 \quad & {}^{54}\text{Mn}: (1.1 \pm 0.2) \times 10^4 \\ {}^{65}\text{Zn}: (3.1 \pm 0.6) \times 10^3 \quad & {}^{137}\text{Cs}: (1.5 \pm 0.4) \times 10^2 \\ {}^{85}\text{Sr}: 3.8 \pm 0.8 (\text{ml/g}) \end{aligned}$$

これらの値は、欧州のデータをもとにまとめられている砂に対する分配係数 (${}^{60}\text{Co}: 6 \times 10^3$, ${}^{54}\text{Mn}: 5 \times 10^3$, ${}^{137}\text{Cs}: 3 \times 10^2$, ${}^{65}\text{Zn}: 9 \times 10^3$, ${}^{85}\text{Sr}: 1 \times 10^3$)⁽¹⁴⁾と比べて、2倍以内の変動でほぼ一致するが、 $1/3$ 程度(${}^{65}\text{Zn}$)もしくは1桁以上も小さくて、サイト固有と考えられる核種(${}^{85}\text{Sr}$)もある。

7. バッチ系での複合吸着モデル

によるパラメータの評価法

バッチ法では接触時間の長さにより、短期(数時間から1日以内)、中期(数週間以内)および長期(月から年オーダー)に分けて考えられる。一般的な傾向として、中期以後の濃度変化は小さく、これはイオン交換や固相表面での物理・化学吸着⁽¹⁵⁾がほぼ終了したあとに、粒子内拡散や鉱化などの現象が現れるためである。この時間変化を伴う遅い反応を1次式で表わし、Henry型吸着式と複合させたモデル⁽¹⁶⁾をバッチ系で想定し、個々のパラメータを評価する方法を以下に示す。

バッチ系における吸着前後の保存式は(7)式、おのの吸着モデル式は(8), (9)式で表わされる。

$$C_0 V = (Q_A + Q_i) \omega + C V' \quad (7)$$

$$Q_A = K_d C \quad (8)$$

$$dQ_i/dt = k C \quad (9)$$

ここで、 Q_A : Henry型に従い吸着された固相濃度
 Q_i : 1次反応に従うと仮定した固相濃度
 k : 1次反応速度定数

(8)式を(7)式に代入して、

$$Q_A = C_0 V / \omega - (V' / \omega + K_d) C \quad (10)$$

Q_i についての時間微分式と(9)式から複合吸着モデルを伴うバッチ系内の液相濃度-時間変化を表わす(11)式が得られる。

$$\ln(C/C_0) = -k' t \quad (11)$$

$$\text{ここで、} k' = k(V' / \omega + K_d)^{-1} \quad (12)$$

ただし、(10)式において $Q_i > 0$ の条件から、(11)式が成立するのは $C/C_0 < V'(V' + K_d \omega)^{-1}$ の濃度変化域であり、Henry型吸着が支配的な初期には適用できない。バッチ系内の液相濃度は、一般的にFig. 7に掲げるような早い変化と遅い反応を重ね合わせた形状を示す。初期の急激な濃度変化と、反応が遅くなった変化を近似した直線の交点の濃度を、Fig. 7に示す C_i とする。瞬時平衡を前提にしているパラメータ K_d 値は、 C_i から、 $V' \omega^{-1} (V C_0 / V' C_i - 1)$ として求められ、濃度変化が緩慢になった時間領域の勾配から得られる k' を用いて、(12)式より k が算定される。

Fig. 7 Typical illustration of attenuation curve for concentration in liquid in batch experiment

以上に述べた手法に従って、若狭湾美浜沖で採取した底質土(細砂)の K_d , k を、 ${}^{60}\text{Co}$ をトレーサとしたバッチ実験から算定した。反応速度に温度が影響することから、5, 15, 35, 55℃で暗所に保存した試料($V/\omega = 30 \sim 40$)を用いた。 $t=0$ および1日の外挿線と $t=14$ および28日の外挿線の交点を初期および中長期の吸着反応の変換点として求めた各種パラメータをTable 4に掲げる。また、この表には反応速度モデルを考慮せずに、従来行っていた全期間の実験終了時に得られた K_d , K_i も併せて示した。これによれば、初期吸着段階および実験終了時に得られる K_d とも、5~35℃と温度が高くなるにつれ大きくなる正の相関を示している。

温度が55℃とさらに高くなった場合は、 ${}^{60}\text{Co}$ の K_d が低下する傾向を示している。したがって、 ${}^{60}\text{Co}$ については底質土酸化物の生成とそれへの吸着および微生物活動が35℃付近で活発であることの影響も含めて、吸

Table 4 K_d values and rate constants k for ^{60}Co determined by adsorption model superposed and K_d values obtained for single linear isotherms after 28 days of contact time

	5°C	15°C	35°C	55°C
$k'(\text{s}^{-1})$	1.18×10^{-6}	3.31×10^{-7}	1.24×10^{-7}	1.82×10^{-7}
$K_d(\text{initial})$	1.1×10^3	8.1×10^3	1.3×10^4	1.0×10^3
$k(=k'K_d)$	1.3×10^{-3}	2.7×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.8×10^{-4}
$K_d(Q/C)$, 28 days	8.1×10^3	1.4×10^4	1.4×10^4	9.6×10^3
K_i , 28 days	8.6×10^3	1.5×10^4	1.6×10^4	1.1×10^3

着機構の解明は残された研究課題である。このためには、今後脱離過程の等温線および種々の溶離剤を用いた吸着機構の検討も重要である。

自然環境水の温度域を含む5~35°Cでは、バッチ系内の ^{60}Co の反応速度定数 k は $(1.3\sim 2.7) \times 10^{-3}(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ と算定された。沿岸海水の混合条件、接触する V/ω の違いから、この定数がそのまま自然環境の沿岸底質土へ適用可能であるとは考えないが、中長期にわたる汚染評価のための1つの指標となることは確かである。実験終了時の K_d 、 K_i の相違およびこの K_d と35°C以上の初期濃度変化から得られた値の相違は15%以内と少ないが、15°C以下で得られた K_d 値との相違は温度が低くなるほど大きく、遅い反応による吸着濃度増加の傾向がこのモデルによりよく説明される。

IV. 結 論

本研究では環境汚染評価に広く使用されている分配係数を、放射性核種と沿岸底質土に関して、その変動要因や変動幅について検討した。得られた結果の概要は以下の通りである。

- (1) バッチ系において、10日以上水中に溶存させた放射性核種の濃度は大きな変化を示さないが、底質土と接触させた場合、被吸着能の大きい ^{54}Mn と ^{60}Co の固・液相での回収率は73~75%となる。これは、懸濁性粒子のガラス器壁への付着および汙過操作に伴って生じる損失である。しかしながら、これによる K_d 値の変動は高々2倍以内である。
- (2) 液相濃度変化のみから算定される分配係数 K_i は、固・液両相の濃度から直接に算定される $K_d(=Q/C)$ より大きくなるが、通常は数10%程度であり、高々2倍の範囲内である。
- (3) 沿岸底質土を海水を用いて湿潤ふるい処理した場合、被吸着能の大きい ^{54}Mn と ^{60}Co の微粒子($<74 \mu\text{m}$)成分への K_d が1桁以上小さくなる。この現象は、水洗処理試料を4ヵ月以上保

存した同一試料では認められないので、 K_d 算定に際してこのような処理をした試料の保存期間には留意すべきである。したがって、湿潤試料を用いた粒度依存性は、イオン交換を主とする無機物に吸着される ^{137}Cs には明らかに認められるが、その他の物理、化学、生物学的な吸着機構も関与する核種では、湿式ふるいを含めた処理の影響が大きい。また、均一試料を得る目的でも実際の K_d を求めるためには、試料の水洗、乾燥などの処理を実施すべきではない。

- (4) バッチ系において、固・液相比(V/ω)は10~100 ml/gの範囲であれば、 K_d の変動幅は2倍以内である。
- (5) ^{85}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{65}Zn の等温吸着線は、吸着過程ではHenry型で近似されるが、 ^{54}Mn および ^{60}Co はFreundlich型($Q=mC^n$)である。したがって、これら2核種は濃度依存性が大きく、実測された算術平均値 K_d と m の比は、 n が2以上になれば3倍以上も変わる。
- (6) 以上に述べた変動要因を考慮して、若狭湾高浜の内浦湾に広く分布する暗青色のシルト質細砂に対して、得られた K_d 値(ml/g)は以下の通りである。
 $^{85}\text{Sr}: 3.8 \pm 0.8$, $^{137}\text{Cs}: (1.5 \pm 0.5) \times 10^3$
 $^{65}\text{Zn}: (3.1 \pm 0.6) \times 10^3$, $^{54}\text{Mn}: (1.1 \pm 0.2) \times 10^4$
 $^{60}\text{Co}: (1.3 \pm 0.6) \times 10^4$
- (7) バッチ系において、Henry型と中長期にわたる遅い反応を1次式で表わした複合吸着モデルを提案し、 K_d 、速度定数 k などを算定する手法を示した。 ^{60}Co の k は温度が5~35°Cの範囲において、 $(1.3\sim 2.7) \times 10^{-3} \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と評価された。

本研究は、この一部に昭和55年度科学技術庁原子力平和利用研究助成費(原子力安全研究協会、環境被曝線量評価専門研究委員会)および京都大学原子炉実験所

研究助成費を受けたことを付記し、ここに感謝の意を表します。

— 参考文献 —

- (1) HALLSTADIUS, L., *J. Environ. Radioactivity*, 4, 11 (1986).
- (2) 吉田勝彦: 海のラジオエコロジー(第1回)報文集, *NIRS-M-10*, p. 51 (1975), 放医研.
- (3) 例えば, HAMILTON, E.I.: "Application of Distribution Coefficients to Radiological Assessment Models", p. 35 (1985), Elsevier Appl. Sci. Publ.
- (4) RANCON, D.: *ibid.*, p. 64.
- (5) 川村一水, 他: "農林土壌学", p. 123 (1969), 養賢堂.
- (6) 環境庁水質保全局水質管理課編: "底質調査方法とその解説", p. 9 (1975), 環境測定分析協.
- (7) FUKAI, R., *et al.*: "Radioactivity in the Sea", IAEA, Publ. 22, (1966).
- (8) DUURSMA, E.K., *et al.*: *Netherlands J. Sea Res.*, 6[3], 265 (1973).
- (9) 木村雄一郎, 他: 保健物理, 23[2], 105 (1988).
- (10) TESSIER, A., *et al.*: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 183 (1985).
- (11) FUKUI, M.: *Health Phys.*, 35, 555 (1978).
- (12) McKAY, W.A., *et al.*: *J. Environ. Radioactivity*, 2, 93 (1985).
- (13) VOICE, T.C., *et al.*: *Environ. Sci. Technol.*, 17, 513 (1983).
- (14) IAEA: *Tech. Rep. Ser. No. 247*, p. 15 (1985).
- (15) 福井正美, 他: 保健物理, 11, 193 (1976).
- (16) 福井正美: 原子力誌, 29[6], 498 (1987).

新刊図書案内

損傷防止技術を中心とした軽水炉構造材料

著者30年間にわたる原子力材料技術分野での実務に役立つ最新の研究成果、資料、事例の貴重なデータの初公開!

●体裁/A4判 420頁
●定価/49,000円(税別)

〈本書の特色〉

- * 原子炉構造材料について、材料ユーザーの立場に立って体系的に解説してあります。
- * 材料系技術者はもちろん、機械系技術者などにも極力分かりやすくまとめてあります。
- * 原子力技術は最先端技術(破壊力学的解析法など)を駆使しており、原子力以外の一般工業機器の関係技術者にも大いに役立ちます。

〈主な内容目次〉

1 章 軽水炉とその現状	3.3 PWR 蒸気発生器の損傷事例	5 章 軽水炉構造材料
1.1 世界の原子力発電所の現状	3.4 BWR 配管の損傷事例	5.1 まえがき
1.2 日本の原子力発電所の現状	3.5 その他機器の損傷事例	5.2 原子炉圧力容器材料
1.3 軽水炉の構成	4 章 軽水炉構造材料で考慮すべき損傷・劣化とそれらの対策	5.3 炉内構造物材料
1.4 改良型軽水炉の開発	4.1 まえがき	5.4 蒸気発生器材料
2 章 原子力関係基準	4.2 非延性破壊とその対策	5.5 ポンプ材料
2.1 日米関連基準の現状	4.3 中性子照射脆化とその対策	5.6 配管材料
2.2 設計基準	4.4 加圧熱衝撃による損傷とその対策	5.7 原子炉格納容器材料
2.3 材料規格	4.5 疲れ損傷とその対策	6 章 将来の軽水炉構造材料技術の展望
2.4 試験法規格	4.6 腐食損傷とその対策	6.1 今後の研究課題
3 章 軽水炉における損傷事例	4.7 その他の損傷とその対策	6.2 軽水炉機器の長寿命化対策
3.1 まえがき	4.8 材料劣化とその対策	6.3 新素材および新技術の適用
3.2 原子炉圧力容器の損傷事例		

〔著者〕

薄田 寛

(前)三菱重工機材

高砂研究所 顧問

(略歴)

昭和25年名古屋大学工学部卒、同年三菱重工機材入社、材料研究室長、主査、顧問を経て昭和62年退社。昭和45年日本原子力学会技術賞受賞、57年日本マスター・エンジニア論文賞受賞。

お申込み・お問合せは

発行 アイピーシー 出版部

〒160 東京都新宿区百人町1-22-27 太陽ビル

TEL. 03 (365) 1660(代)

FAX. 03 (363) 6838