【 論 文 】

廃棄物埋立地における放射性セシウムに対する 土壌吸脱着特性とその影響因子

石 森 洋 行*・遠 藤 和 人*・山 田 正 人*・大 迫 政 浩*

【要 旨】 放射性物質に汚染された廃棄物の焼却灰はその濃度によって埋立方法が異なるものの、放射性物質の拡散防止対策として土壌吸着層の設置は義務付けられており、その性能評価は重要である。本研究では、放射性セシウムに対する土壌や廃棄物、吸着材等の吸着特性を把握するために、放射能汚染飛灰から作製した4種類の飛灰溶出液を溶媒として、22種類の試料を対象に吸着試験を行った。その結果より分配係数を評価し、その影響因子を検討した。また試料に吸着した放射性セシウムの脱着特性を調べるために、純水、1 mol/L 酢酸アンモニウム、人工海水、飛灰溶出液を溶媒とした溶出試験を行い溶出率を評価した。

キーワード：最終処分、廃棄物、焼却灰、放射性セシウム、土壌吸脱着

1. は じ め に

2011年3月11日に東日本大震災、追隨して津波が発生した。津波は福島県東海岸にある福島第一原発を襲い、冷却システムの供給電力が失われた。その結果、核燃料収納被覆管のメルトダウンと3つの発電施設において水素爆発が起こった。放射性物質（主に放射性セシウム）は大気中に広範囲に拡散し、風によって流された。空から降下した放射性セシウムは地表面を汚染させるだけでなく、木や枝、道路、コンクリート構造物、農作物、下水汚泥、浄水汚泥等のすべてのものを汚染させた。焼却は、日本では廃棄物を減容化するための手法として幅広く用いられている。放射性セシウムで汚染された廃棄物を焼却した場合、放射性セシウムは焼却灰と飛灰に濃縮される。特に放射性セシウムは沸点が低く焼却時に揮発するので、焼却灰よりも飛灰に集中する。また飛灰中の放射性セシウムは塩化セシウムの形態（焼却時にガス化されたセシウムと塩化物が結合することで形成される）

をもち、それは水に対して高い溶解度を示す。そのため、放射性セシウムで汚染された飛灰は、埋立地では、放射性セシウムが降雨によって溶け出さないような工夫を施して埋立処分を行う必要がある。

土壌は放射性セシウムに対して著しい吸着能力をもつことが知られている¹⁾。放射性物質で汚染された廃棄物の下に土壌吸着層を敷設すると、万が一廃棄物から放射性セシウムが溶出した際には、土壌吸着層によって放射性セシウムを吸着できる。吸着は放射性セシウムの移動を遅延できる上、放射性セシウムには、放射性セシウム134で半減期2年、放射性セシウム137で半減期30年の自然減衰をもつので、それらの濃度は遅延とともに減少する。したがって土壌吸着層は放射性セシウムで汚染された廃棄物の最終処分技術の一つとして、飛灰から溶出する放射性セシウムの拡散を最小化するために有効であると考えられる。

既往研究では、塩化セシウム、または放射性セシウムの単一溶液を溶媒として用いて土壌吸着または脱着が調べられている²⁻⁶⁾。放射性セシウムの土壌吸着性や脱着性は一般環境中の挙動としてはチェルノブイリ事故に関するレポートでよく知られているものの⁷⁾、高いpHや共存イオン濃度をもつ埋立地環境中での知見はほとんどない。また土壌吸着層については、覆土のように現地発生土が利用されるため、現地発生土が土壌吸着層に使用

原稿受付 2016. 4. 25 原稿受理 2016. 11. 22

* (国) 国立環境研究所 福島支部

連絡先：〒963-7700 福島県田村郡三春町深作10-2

(国) 国立環境研究所 福島支部 石森 洋行

E-mail: Ishimori.hiroyuki@nies.go.jp

できるかどうかを判断するための指標を調べることが必要である。本研究では、数種類の土壌や廃棄物、吸着材等に対して吸着試験と脱着試験を行い、最終的に、廃棄物埋立処分場における放射性セシウムの吸着性や脱着性に及ぼす影響因子について議論した。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

実験には、表1に示すように22種類の試料を使用した。これらは2.1.1土壌、2.2.2廃棄物、および2.2.3吸着材の3種類に分類される。

2.2.1 土 壌

吸着は試料の比表面積に依存するので、粒径の小さな

粘性土が多く含まれるほど吸着量は多いと考えられる。そこで粒度分布が異なる土壌として、[#1] けい砂5号（単一粒径からなる標準砂）、[#2] 真砂土（花崗岩が風化してできた砂質土）、[#3] 川砂（大小さまざまな粒径をもち特に砂分が多い砂質土）、[#4] 山砂（大小さまざまな粒径からなる砂質土）、[#5~8] 処分場覆土 ST, MY, OS, SN（実際に処分場の覆土として使用されているもの）、[#9] カオリナイト（粘性土の代表として使用）、[#10] 関東ローム（高い含水量と有機物含有量をもつ日本の特殊土）、[#11] ベントナイト（水和膨潤する粘性土でありワイオミング産のNa型モンモリロナイト）を用いた。

2.2.2 廃 棄 物

廃棄物試料には、[#12~14] 建設発生土 TA, TB, TC

表1 吸着試験・脱着試験に用いた試料の性状

	試料名	土粒子の密度 (g/cm ³)	含水比 (%)	強熱減量 (%)	粒度分布				比表面積 (m ² /g)	陽イオン 交換容量 (cmol/kg)	同定された鉱物
					粘土分 (%)	シルト分 (%)	砂分 (%)	礫分 (%)			
(a) 土 壌	#1 けい砂5号	2.67	0.00	0.24	0.0	0.0	100.0	0.0	1.5	0.7	石英
	#2 真砂土	2.64	0.01	1.34	(未測定)	(未測定)	39.8	53.0	2.9	4.1	石英, 曹長石, 灰長石, 正長石
	#3 川砂	2.61	11.45	(未測定)	(未測定)	(未測定)	65.2	22.8	15.7	9.1	石英, 灰長石, 方解石
	#4 山砂	2.77	2.84	2.52	2.7	8.1	49.2	40.0	(未測定)	8.3	石英, 曹長石, 灰長石, 正長石
	#5 処分場覆土 ST	2.62	0.11	1.68	(未測定)	(未測定)	38.9	41.0	6.1	6.3	石英, 曹長石, 灰長石, 正長石
	#6 処分場覆土 MY	2.63	22.22	1.98	(未測定)	(未測定)	96.1	1.9	18.1	13.2	石英, 曹長石, 灰長石
	#7 処分場覆土 OS	2.67	0.90	2.96	(未測定)	(未測定)	25.6	66.1	(未測定)	9	石英, 曹長石, 灰長石, 正長石
	#8 処分場覆土 SN	2.68	14.37	5.02	7.1	21.8	511.1	20.0	(未測定)	11.1	(未測定)
	#9 カオリナイト	2.69	0.23	3.25	33.1	66.9	0.0	0.0	7.2	3.2	白雲母, 石英
	#10 関東ローム	2.51	120.82	19.39	11.6	82.1	6.3	0.0	360.9	30.9	石英, 磁鉄鉱
	#11 ベントナイト	2.90	6.98	5.03	13.6	67.1	19.4	0.0	42.6	58.2	モンモリロナイト, 方けい石
(b) 廃 棄 物	#12 建設発生土 TA	2.58	74.63	9.09	(未測定)	(未測定)	64.9	17.6	(未測定)	49.8	石英, 曹長石, 灰長石, 正長石
	#13 建設発生土 TB	2.63	69.98	8.47	(未測定)	(未測定)	92.5	0.4	(未測定)	21.4	石英, ハロイサイト
	#14 建設発生土 TC	2.58	53.78	9.80	(未測定)	(未測定)	57.7	26.4	(未測定)	37.2	石英, 曹長石, 灰長石, 方解石
	#15 津波堆積物 IW	2.55	33.80	19.15	9.4	27.4	37.4	25.8	(未測定)	9.6	石英, 曹長石, 灰長石, 方解石
	#16 津波堆積物 SN	2.57	29.91	20.19	7.5	22.6	52.2	17.7	8.8	5.48	(未測定)
	#17 焼却灰 JS	2.65	34.63	(未測定)	2.2	8.3	19.6	69.9	4.1	19.7	(未測定)
	#18 焼却灰 KW	2.69	40.55	18.75	6.0	15.0	53.0	26.0	4.7	20.8	(未測定)
	#19 鉄鋼スラグ	3.27	9.88	4.17	(未測定)	(未測定)	23.4	76.0	(未測定)	8.2	(未測定)
	#20 クリノプチロライト	2.44	3.14	3.12	6.1	18.5	65.5	9.9	4.7	67.9	石英, 曹長石, 灰長石, 正長石, クリノプチロライト
(c) 吸 着 材	#21 顆粒モルデナイト	2.31	0.05	1.11	0.0	0.0	0.0	100.0	159.3	140	灰長石, 正長石, モルデナイト
	#22 粉末モルデナイト	2.38	0.06	1.57	17.2	62.5	20.3	0.0	104.1	130	(未測定)

(処分場覆土として実際に再利用されている), [#15~16] 津波堆積物 IW, SN (東日本大震災による津波によって発生したもの), [#17~18] 焼却灰 JS, KW (放射性セシウムで汚染された廃棄物を焼却した際に発生するもの), [#19] 鉄鋼スラグ (処分場覆土として再利用されているもの) を用いた。

2.2.3 吸着材

吸着材には, [#20] クリノプチロライト (栃木県産の天然ゼオライト), [#21] 顆粒モルデナイト (宮城県産の粒径 1.4-4.0 mm の天然ゼオライト), [#22] 粉末モルデナイト (粒径 0.2 mm 以下の天然ゼオライト) を用いた。

表 1 に土試料の物性を整理した。土粒子の密度は, JIS A 1202 に従い測定した。自然含水比は, JIS A 1203 に従い測定した。強熱減量は JIS A 1226 に従い測定した。また粒径分布は, 礫分・砂分を多く含む試料については JIS A 1204 に示されるふるい分析を行い, 一方でシルト分・粘土分を多く含む試料についてはレーザー回折法 (株式会社津製作所 SALD-3100) を併用した。表中の礫分とは粒径 2 mm 以上, 砂分は 75 μm ~ 2 mm, シルト分は 5 ~ 75 μm , 粘土分は 5 μm 以下の粒子の割合である。比表面積は, Quantachrome Instruments Inc. の Quadrasorb SI を使用して窒素ガス吸着線に基づき評価した。陽イオン交換容量および初期吸着イオンは Schollenberger and Shimon らの NH_4/K 置換法に基づき測定した。鉱物組成は, 粒径 75 μm 以下に粉碎した試料に対して PANalytical B. V. の X'Pert PRO MRD を用いて X 線回折法に基づき決定した。

2.2 吸着試験

吸着試験の手順として, まず, 試料を入れた 500 mL 容量のポリスチレン容器に, 溶媒を 300 mL 入れた。投入した試料量は, その吸着能力を考慮して, 吸着材の場合で 1~4 g, 土壌および廃棄物の場合で 30~120 g とした。その容器は 120 rpm で 24 時間水平振とうした後, 容器内の液体は孔径 0.45 μm のセルロースアセテートメンブレンフィルタでろ過し, そのろ液の濃度を放射性セシウムについてはゲルマニウム半導体検出器で, ナトリウム, カリウム, マグネシウム, カルシウム等については ICP 発光分析で, 安定セシウムについては ICP-MS によって測定した。吸着試験前後のセシウムの濃度変化から, 次式に従いセシウムの吸着量を計算した。

$$S = (c_0 - c_{eq}) \frac{V}{m} \quad (1)$$

ここで S は吸着量 (Bq/kg または mg/kg), c_0 は溶媒

の初期濃度 (Bq/L または mg/L), c_{eq} は溶媒の平衡濃度 (Bq/L または mg/L), V は溶媒の体積 (0.3 L), m は投入した試料の質量 (kg) である。また, [#17] 焼却灰 JS と [#18] 焼却灰 KW には放射性セシウムが含まれているが, 純水に対する溶出量は検出下限値未満 (10 Bq/L 未満) であり吸着試験で用いる溶媒へ溶出する量は無視できるほど少ない。そのため, 放射性セシウムを含む焼却灰であっても溶出量が少なければ, 式 (1) と同様に, 吸着試験前後の溶媒濃度の変化から吸着量を求めることができる。

吸着試験は, 一つの試料に関して, 与える試料の質量を 3 水準変化させて行った。セシウムの吸着量と平衡濃度の関係から分配係数を算出した。分配係数の代表値は, 土試料の投入質量を 3 水準変化させた吸着試験の結果から, その線形回帰式の勾配として定義した。さらに吸着量と平衡濃度の関係の直線性を調べるために, 投入質量を 3 水準変化させた一つひとつの結果に対して, 平衡濃度に対する吸着量の比として分配比を求め, 最大と最小の分配比を分配係数のばらつきの指標として評価した。なお異なる量の吸着材を溶媒に投入するため, それぞれの平衡状態では共存イオンの組成が若干異なることから, 厳密には線形勾配を基に分配係数を算定することはできないが, ここでは蓋然性の高い分配係数を得る手法として採用した。

吸着試験の溶媒には, 放射性セシウムを含む水溶液を得るために, 放射性セシウムで汚染された廃棄物を受け入れ, 焼却している 4 つの焼却施設から飛灰を採取し, その溶出液を用いた。具体的には採取した飛灰を, 液固比 5 の条件で純水と混合し, プロペラつきの攪拌棒で 24 時間激しく攪拌し, その溶出液を孔径 1 μm のセルロース繊維ろ紙でろ過し, そのろ液それぞれに飛灰溶出液 ED, JS, MT, KW という名前をつけた。表 2 に作成した吸着試験用溶媒の化学物質組成を示す。

2.3 脱着試験

飛灰溶出液 MT の 2 倍希釈液を用いて, 脱着試験に供する放射性セシウム汚染試料を作製した。作製手順は, 試料 1 kg をポリエチレン製容器に量り取り, そこへ液固比 5 になるように飛灰溶出液 MT 2 倍希釈液を加えた。試料が懸濁する程度に緩やかに攪拌した後, 24 時間静置して飛灰溶出液中に緩く堆積した状態で放射性セシウムを吸着させた。試料と上澄み液を分離して試料の風乾を行い, 風乾後の試料を模擬汚染試料とした。作製した模擬汚染試料を, 次の 2 とおりの脱着試験に供した。

逐次脱着試験では, 試料に吸着した放射性セシウムの

表2 吸着試験, 脱着試験に用いた液固比5 飛灰溶出液の特性

	単位	吸着試験用				脱着試験用 溶出液 NG
		溶出液 ED	溶出液 JS	溶出液 MT	溶出液 KW	
pH		12.1	12.8	11.1	11.3	12.2
電気伝導度	mS/m	4,200	10,000	6,840	3,100	7,950
放射性セシウム 134	Bq/L	712	610	1,200	90	0.78
放射性セシウム 137	Bq/L	814	730	2,100	140	1.67
安定セシウム	mg/L	0.3	0.52	0.77	0.33	0.36
安定ストロンチウム	mg/L	(未測定)	6.78	3.22	4.34	15.1
ナトリウム	mg/L	3,040	8,430	9,250	4,240	9,880
カリウム	mg/L	5,500	9,590	13,100	5,100	7,800
マグネシウム	mg/L	<0.5	<0.05	0.58	<1.0	<0.1
カルシウム	mg/L	2,500	5,280	900	510	4,840
塩素	mg/L	(未測定)	27,700	26,450	15,500	29,800

化学形態を推定することを目的として、溶媒には純水を用いることで試料表面に付着した放射性セシウムの量を水溶性画分として求め、さらにその試料に対して 1 mol/L の酢酸アンモニウムを溶媒として脱着試験を行うことで試料表面にカウンターイオンとイオン結合した放射性セシウムの量をイオン交換態として評価する。具体的な操作手順は高岡ら⁸⁾の示す逐次抽出試験法に準拠して、①蓋付遠沈管に液固比 10 となるように、模擬汚染試料と純水を入れ、②室温 20℃で 200 rpm、6 時間水平反復振とうを行った。③振とう終了後、3,000 rpm で 10 分間遠心分離を行い、④上澄み液を 0.45 μm セルロース系メンブレンフィルタを用いて吸引ろ過した。⑤ここで得たる液の pH, EC, 放射性セシウム、金属イオン等を測定し、水溶性画分としての溶出濃度とした。⑥遠沈管に残った試料に対して、液固比 10 となるように 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を加え、⑦室温 20℃で 200 rpm、18 時間水平反復振とうを行った。⑧上澄み液を 0.45 μm セルロース系メンブレンフィルタを用いて吸引ろ過を行い、⑨ろ液の pH, EC, 放射性セシウム、金属イオン等を測定し、イオン交換態の溶出濃度とした。

次に、人工海水または飛灰溶出液を用いた脱着試験については、海面埋立処分場に最終処分した汚染土壌・汚染廃棄物等からの放射性セシウムの脱着性を調べるために人工海水を用い、陸上埋立処分場では吸着した放射性セシウムがそれよりも上部に埋め立てられた廃棄物からの浸出水によって洗い流されるおそれがあるので、そのときの脱着性を調べるために飛灰溶出液を用いた。人工海水には八洲薬品(株)アクアマリンを使用し、飛灰溶出液には放射性セシウムを含まない飛灰から液固比 5 の条件で作製したものを使用した。この飛灰溶出液を NG とラベルし、その組成は表 2 に示すとおりである。試験手順は、①容量 3 L の蓋付ポリエチレン製容器に汚染試料 200 g を量り入れ、そこへ液固比 10 となるように、人

工海水または飛灰溶出液を 2 L 加えた。②その後 200 rpm で、6 時間水平反復振とうを行った。③振とう終了後、全液量について 3,000 rpm で 10 分間の遠心分離を行い、遠心分離後の上澄み液全量に対して 0.45 μm セルロース系メンブレンフィルタを用いて吸引ろ過した。④ろ液について pH, EC, 放射性セシウム、金属イオンの測定を行い溶出量とした。

これらの脱着試験から得られた溶出濃度から、次式を用いて溶出率を算出した。

$$\varepsilon = \frac{c}{w} \frac{V}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

ここで、 ε は溶出率 (%), c は溶出濃度 (Bq/L または mg/L), w は含有量 (Bq/kg または mg/kg), V は溶媒の体積 (L), m は投入した土試料の質量 (kg) である。ここで含有量は、王水を用いて試料を酸分解しその分解液中の化学物質濃度を測定することで求めた。

脱着試験に供した試料は次の 8 試料である。一般的な砂質土としての挙動を調べるために [#2] 真砂土と [#3] 山砂を用いた。また、実際の処分場覆土に用いられている土壌として [#6] 処分場覆土 MY と [#8] 処分場覆土 SN を使用した。粘性土としての挙動を調べるために関東圏に分布する [#10] 関東ロームを使用し、廃棄物としての挙動を調べるための [#16] 津波堆積物 SN と [#18] 焼却灰 KW, さらに吸着材としての挙動を調べるための [#21] 顆粒モルデナイトを用いた。

3. 吸着試験の結果

3.1 実験条件の決定

全試料の吸着試験を行う前の予備的検討として、吸着試験に用いる溶媒の条件を決定するために、放射性セシウムに対する土壌や吸着材等の吸着能力に及ぼす pH の

影響を調べた。溶媒には pH=12 である飛灰溶出液 ED を純水で 2 倍に希釈した液体（液固比 10 の飛灰溶出液に便宜上相当するとみなす）と、そこに少量の塩酸を追加し pH=7 に整えた液体を用いた。試料には一般的な砂質土の挙動を調べるために、[#1] けい砂 5 号と [#2] 真砂土を用い、また実際の処分場覆土に用いられている土壌として [#5] 処分場覆土 ST を使用した。粘性土の挙動を調べるための [#11] ベントナイト、吸着材の挙動を調べるための [#21] 顆粒モルデナイトと [#22] 粉末モルデナイトを使用した。

図 1 に、pH=7 と pH=12 の飛灰溶出液に含まれる放射性セシウム 137 に対する吸着等温線を示す。横軸に平衡濃度、縦軸に吸着量で整理したときのプロットの線形勾配を分配係数と呼び、その値が大きいほど放射性セシウムに対する吸着性が高いことを意味する。表 3 に、試験結果から得られた分配係数と、pH=7 の分配係数に対する pH=12 の分配係数の比を整理した。飛灰溶出液中の放射性セシウムに対する吸着性は、[#1] けい砂 5 号<[#2] 真砂土<[#5] 処分場覆土 ST<[#11] ベント

ナイト<[#21] 顆粒モルデナイト<[#22] 粉末モルデナイトの順に大きいことがわかった。土壌のなかでは砂分よりもシルト分や粘土分が多くなるにつれて比表面積が増えるので、シルト分や粘土分を多く含む [#5] 処分場覆土 ST や [#11] ベントナイトの分配係数は高くなったと考えられる。吸着材である [#21] 顆粒モルデナイトと [#22] 粉末モルデナイトは、[#11] ベントナイトの約 10 倍の分配係数を持ち、極めて高い吸着性をもつことがわかった。またこれらの分配係数は、[#5] 処分場覆土 ST と [#11] ベントナイトを除けば、溶液の pH が中性とアルカリ性の場合でも分配係数の違いは 40 % 以内であった。[#5] 処分場覆土 ST と [#11] ベントナイトについては中性よりもアルカリ性の方が高い分配係数を示し、放射性セシウム 137 に対して [#11] ベントナイトの場合 2.6 倍の分配係数比であった。これは粘性土分の陽イオン交換容量がアルカリ性側で高くなるためだと考えられる^{9,10)}。なお、[#1] けい砂 5 号において、放射性セシウム 137 に対する分配係数が pH=7 の場合で 0.9 mL/g となっているが、直線性の高い吸着等温線が

図 1 異なる pH をもつ飛灰溶出液 ED に対する放射性セシウム 137 の吸着等温線

表 3 飛灰溶出液 ED の 2 倍希釈液*に対するセシウムの分配係数

	放射性セシウム 134 (mL/g)			放射性セシウム 137 (mL/g)			安定セシウム (mL/g)		
	pH=7	pH=12	分配係数比**	pH=7	pH=12	分配係数比**	pH=7	pH=12	分配係数比**
けい砂 5 号	5.2	4.7	0.90	(0.9)***	4.8	(5.33)***	2.9	2.5	0.86
真砂土	16	9.7	0.61	16	13	0.81	12	8.2	0.68
処分場覆土 ST	31	36	1.16	19	35	1.84	15	25	1.67
ベントナイト	41	51	1.24	24	63	2.63	16	38	2.38
顆粒モルデナイト	660	420	0.64	620	530	0.85	370	400	1.08
粉末モルデナイト	840	810	0.96	840	840	1.00	450	540	1.20

* 飛灰溶出液 ED の 2 倍希釈溶液の電気伝導度は、2,100 mS/m であった

** 分配係数比とは、pH=7 の分配係数に対する pH=12 の分配係数の比を表わす

*** 括弧内の数字は、吸着等温線の直線性が悪く分配係数の信頼性が低いと思われるもの

得られなかったので確実な数字であるとはいえない。[＃1] けい砂5号のセシウムに対する吸着性は低く、吸着試験前後での溶媒中の放射性セシウム濃度に顕著な差異が現れなかったため、算出される吸着量にバラツキが生じ直線性の高い吸着等温線が得られなかった。

次に、溶媒の濃度条件を決定するために、放射性セシウムの吸着特性に及ぼす溶媒濃度の影響として電気伝導度を指標に評価した。溶媒には飛灰溶出液 ED の2倍希釈液、飛灰溶出液 JS の2～10倍希釈液と5倍濃縮液、飛灰溶出液 MT の2～25倍希釈液と5倍濃縮液、飛灰溶出液 KW の5倍濃縮液を用いた。ここで飛灰溶出液は表2に示すように液固比5の条件で作製しているの、その2倍希釈液は便宜的に液固比10に相当するとみなす。一方で5倍濃縮液とは、液固比5の飛灰溶出液をホットプレートで加熱し、水量の90%を蒸発させた後に孔径1 μ mのセルロース繊維ろ紙でろ過することで作製した。この濃縮液は液固比0.5の溶出液に相当し、埋立地内の飛灰埋立層内の細かな間隙を通過した浸出水を

想定した。試料には、同様に砂質土として挙動を調べるために[＃1] けい砂5号、[＃2] 真砂土、および[＃3] 川砂を用いるとともに、粘性土としての挙動を調べるために[＃9] カオリナイト、[＃11] ペントナイト、さらに吸着材として[＃22] 顆粒モルデナイトを用いた。

図2に、分配係数に及ぼす溶媒の電気伝導度の影響を示す。溶媒の電気伝導度が増加するに従い、分配係数は小さくなった。これは試料の吸着容量には限りがあるため、放射性セシウムが試料に吸着する際、その吸着に競合するイオンが溶媒中に存在すると放射性セシウムの吸着量が制限されるためである。たとえば、Chang ら¹¹⁾によれば放射性セシウム 137 単一溶液に対するペントナイトの分配係数は6,200 mL/gと報告されているが、本研究のように共存イオンをもつ飛灰溶出液に対しては、電気伝導度が数百 mS/m 以上の場合、分配係数は約100 mL/g以下になった。分配係数が約2オーダー程度も低くなり、分配係数の低下に及ぼす共存イオンの影響は著しいと考えられる。

図2 放射性セシウム 137 に対する分配係数と電気伝導度の関係

電気伝導度に対する分配係数の低下は、試料の種類によって異なると考えられる。砂質土である [#1] けい砂 5 号、[#2] 真砂土、および [#3] 川砂の場合、溶媒の電気伝導度が 1 オーダー増加するのに対して分配係数は約 1.5 オーダー低下した。一方、[#21] 顆粒モルデナイトでは電気伝導度 1 オーダーの増加に対して分配係数は約 1 オーダーの低下であり、砂質土に比べると共存イオンによる吸着阻害は受けにくいことがわかった。これは、ゼオライトの結晶構造においてイオンを抱え込める部位の大きさが 0.3~0.8 nm であり、カルシウムやマグネシウム等の多価のイオンは水和時の大きさが 0.82~0.96 nm であるため（水和したカリウムやセシウムの大きさは 0.46 nm 程度）、ゼオライトに取り込まれにくく吸着阻害の影響が少なくなるためだと考えられる。また粘性土では電気伝導度 1 オーダーの増加に対して分配係数は約 0.85 オーダーの低下であり、砂質土に比べると共存イオンによる吸着阻害の影響は少ないことがわかった。

3.2 全試料の分配係数

3.1 に示した予備的検討の結果、分配係数に及ぼす pH の影響は、本研究で検討した試料では、中性およびアルカリ性において砂質土と吸着材ではほぼ同じであり、粘性土ではアルカリ性のほうが高いことがわかった。また電気伝導度の影響については、電気伝導度の増加に伴い分配係数は低下し、その変化率は砂質土、粘性土、および吸着材で異なることがわかった。分配係数に及ぼす

pH と電気伝導度の影響が明らかになったことから、全試料の分配係数を調べるための吸着試験では、溶媒の pH は塩酸による調整を必要としないアルカリ性に、また電気伝導度は一つの水準に固定することにした。

図 3 は、本研究で用いた試料に対する分配係数を表わす。溶媒は飛灰溶出液 JS の 2 倍希釈液（液固比 10 の飛灰溶出液に便宜的に相当するとみなす）であり、その電気伝導度は 4,210 mS/m であった。標準砂である [#1] けい砂 5 号や標準粘土である [#9] カオリナイトを除き、土壌の分配係数は電気伝導度 4,210 mS/m の液体に対して約 10 mL/g を発揮した。また建設発生土や津波堆積物、焼却灰においても同等の分配係数を示した。[#1] けい砂 5 号と [#9] カオリナイトは不活性な石英を主要鉱物とするため、放射性セシウムに対する吸着性はその他の試料よりも低かった。[#19] 鉄鋼スラグもまた放射性セシウムに対する吸着性は認められなかった。放射性セシウムに対して著しい吸着性を示したのは、[#20] クリノプチロライト、[#21] 顆粒モルデナイト、[#22] 粉末モルデナイトであり、共存イオンをもつ飛灰溶出液においてはゼオライト系の吸着材が放射性セシウムに対して特異的に高い分配係数を示した。

3.3 試料特性の影響

土壌の分配係数に及ぼす試料粒径の影響を調べた。土壌には [#2] 真砂土、[#7] 処分場覆土 OS および [#14] 建設発生土 TC の 3 種類を用いて、それぞれをふ

図3 電気伝導度 4,210 mS/m をもつ飛灰溶出液 JS に対する分配係数

表 4 放射性セシウム 137 の分配係数と試料粒径の影響

粒度区分	真砂土			処分場覆土 OS			建設発生土 TC		
	比表面積 (m^2/g)	分配係数 (mL/g)	分配 係数比*	比表面積 (m^2/g)	分配係数 (mL/g)	分配 係数比*	比表面積 (m^2/g)	分配係数 (mL/g)	分配 係数比*
2~4.75 mm	1.19	2.80	1.00	1.86	3.82	1.00	30.0	18.6	1.00
850 μm ~2 mm	2.04	3.57	1.28	1.46	7.06	1.85	32.6	20.8	1.12
250~850 μm	2.78	6.54	2.34	7.01	13.9	3.65	59.7	28.5	1.53
75~250 μm	4.84	12.6	4.50	8.11	15.0	3.93	64.7	28.0	1.50
75 μm 以下	11.2	21.5	7.69	11.6	19.8	5.19	62.6	27.7	1.49

注：溶媒には飛灰溶出液 MT の 2 倍希釈溶液（電気伝導度 3,800 mS/m ）を用いた

* 分配係数比とは粒度 2~4.75 mm の分配係数を基準として、他粒度の分配係数を比として表わしたもの

るいにかげ粒径 2~4.75 mm 画分、850 μm ~2 mm 画分、250~850 μm 画分、75~250 μm 画分および 75 μm 以下に分けた。各画分に対して、飛灰溶出液 MT の 2 倍希釈液（電気伝導度 3,800 mS/m ）を溶媒として吸着試験を行い、放射性セシウム 137 に対する分配係数を調べたところ表 4 の結果となった。

試料粒径が細くなるにつれて分配係数は大きくなった。粒径 2~4.75 mm 画分の分配係数に対して、粒径 75 μm 以下の分配係数の増加割合は土壌の種類によって異なり、[#2] 真砂土においては 7.69 倍にも増加する一方で、[#14] 建設発生土 TC では 1.49 倍となり、いずれの粒径画分においてもほぼ同じ分配係数を示した。これは、同じ土壌でも鉱物組成が異なれば比表面積や陽イオン交換容量が異なるためである。所要の分配係数をもつ土壌を選定する場合、鉱物組成の評価をなしに試料粒度のみから規定することは難しいと考えられる。鉱物組成の定量解析は容易ではないため、定量性の高い比表面積や陽イオン交換容量を指標に分配係数との関係の評価するべきである。

図 3 に示した分配係数について、比表面積または陽イオン交換容量との関係を調べた。分配係数と比表面積の関係を図 4 に、陽イオン交換容量の関係を図 5 に示した。なお、全 22 試料のうち比表面積を測定していない試料があるので、図 4 中のプロット数は 22 よりも少なくなっている。放射性セシウムに対する分配係数は比表面積と陽イオン交換容量に対して強い相関が認められた。このことから、所要の分配係数をもつ試料の条件を、比表面積と陽イオン交換容量を指標として規定できると考えられる。たとえば、放射性セシウム 137 の分配係数として 10 mL/g 以上を必要とする場合には、試料の要件として比表面積は 10 m^2/g 以上、かつ陽イオン交換容量は 10 cmol/kg 以上であることがわかる。

図 4 電気伝導度 4,210 mS/m の飛灰溶出液に対する分配係数と比表面積の関係

図 5 電気伝導度 4,210 mS/m の飛灰溶出液に対する分配係数と陽イオン交換容量の関係

4. 脱着試験の結果

作製した模擬汚染試料の放射性セシウム含有量とその溶出試験結果を表 5 に示す。また各模擬汚染試料の溶出量を図 6 に整理した。試料に一度吸着した放射性セシウムの脱着性は、試料の種類によって大きく異なり、

表5 作製した模擬汚染試料に含まれる放射性セシウム含有量とその溶出量

	含有量 (Bq/kg)		溶出量 (Bq/L)							
	放射性セシウム 134	放射性セシウム 137	放射性セシウム 134				放射性セシウム 137			
			純水	1 mol/L 酢安	人工海水	溶出液 NG	純水	1 mol/L 酢安	人工海水	溶出液 NG
真砂土	1,020	2,030	<0.84	7.26	4.00	13.0	<1.26	18.2	7.95	26.2
山砂	2,050	3,960	<0.90	17.1	1.98	12.7	0.99	29.2	3.37	20.6
処分場覆土 MY	1,250	2,330	10.8	60.6	23.4	50.9	19.0	117	44.3	94.7
処分場覆土 SN	1,860	3,540	1.10	15.6	3.82	14.4	1.72	23.0	8.91	24.8
関東ローム	1,440	2,660	42.4	55.3	67.1	85.1	84.4	116	123	170
津波堆積物 SN	1,170	2,250	12.8	63.4	40.5	71.6	24.6	106	73.3	133
焼却灰 KW	1,570	2,940	95.1	92.1	55.3	83.0	26.3	177	107	150
顆粒モルデナイト	2,240	4,320	<0.84	24.5	4.79	11.1	<1.09	38.0	8.79	23.3

図6 放射性セシウム 137 の溶出率

[#2] 真砂土や[#4] 山砂, [#8] 処分場覆土 SN, [#21] 顆粒モルデナイトについては、いずれの溶媒に対しても溶出率はおおむね 10% 以下であり小さい。それに対して、[#6] 処分場覆土 MY や[#10] 関東ローム, [#16] 津波堆積物 SN, [#18] 焼却灰 KW は一部を除いて溶出率 40% 以上になった。放射性セシウムに対する吸着性が高くても、その後の雨水等による洗い流しによっては吸着した放射性セシウムが流出するおそれのあることが示唆された。

溶出率に及ぼす溶媒の影響については、純水よりも、人工海水や飛灰溶出液 NG を用いたほうが溶出率は高くなった。人工海水と飛灰溶出液 NG にはイオン交換に寄与する陽イオンは多く含まれているため、これらを溶媒とした場合の溶出率は純水を用いた場合よりも高くなったと考えられる。イオン交換反応の優先順位は、水和半

径が小さいイオンほど優先的にイオン交換が行われると考えられており、中でもアンモニウムイオンやカリウムイオンの存在がセシウムの脱着に著しく影響するといわれている。海水中のカリウム濃度は約 380 mg/L であり、一方の溶出液 NG のカリウム濃度は 7,800 mg/L であることから、カリウムを多く含む溶出液 NG のほうが人工海水よりも放射性セシウムの溶出率は高くなったと考えられる。

純水および 1 mol/L 酢酸アンモニウムを溶媒とした溶出率は、それぞれ試料に含まれる放射性セシウムの水溶性画分の割合とイオン交換態の割合を表わす。その合計値は、人工海水または飛灰溶出液 NG を溶媒とした場合よりも、真砂土の場合を除いて上回る結果となった。処分場環境下では吸着した放射性セシウムがそれよりも上部に埋め立てられた廃棄物からの浸出水によって洗い流されるおそれがあるので、吸着した放射性セシウムの脱着性の評価は重要であるが、純水および 1 mol/L 酢酸アンモニウムを溶媒とした溶出試験によって溶出しうる最大値を調べられると考えられる。

5. 結 論

廃棄物埋立処分場環境下における放射性セシウムの吸脱着挙動を調べるために、砂質土・粘性土・廃棄物・吸着材等 22 種類の試料に対して、吸着試験と脱着試験を行ったところ以下の知見を得た。

- ① 放射性セシウムに対する分配係数は、飛灰溶出液を溶媒として用いた場合、pH には影響を受けないが、電気伝導度には著しく左右される。砂質土では電気伝導度が 1 オーダー増加すると分配係数は約 1.5 オーダー低下した。粘性土や吸着材（モルデナイト）ではそれよりも影響は少なく、電気伝導度が 1 オーダー増加すると分配係数は約 0.85~1 オーダーの低下であった。

- ② 電気伝導度 4.210 mS/m をもつ飛灰溶出液に対する放射性セシウムの分配係数は、けい砂 5 号とカオリナイトを除き、土壌であれば 10 mL/g 程度であった。建設発生土や津波堆積物、焼却灰においても同程度の分配係数を発揮できることを確認した。ゼオライト系の吸着材は放射性セシウムに対して特異的に高い吸着性を示し、クリノプチロライトで 80 mL/g 程度、粉末モルデナイトで 500 mL/g 程度の分配係数であった。
- ③ 放射性セシウムに対する分配係数は、比表面積と陽イオン交換容量に対して強い相関性が認められた。これを利用すれば、所要の分配係数をもつ試料の要件として、比表面積と陽イオン交換容量を指標に規定できる可能性が示唆された。
- ④ 試料に吸着した放射性セシウムの脱着性は、純水を溶媒とするよりも、人工海水や飛灰溶出液を溶媒とするほうが高い。これは一般環境中よりも、陸上処分場や海面処分場内のほうが放射性セシウムは脱着しやすいことを意味する。真砂土・山砂・モルデナイトの脱着性は溶出率としておおむね 10 % 以下と低い値を示した。一方で関東ロームや津波堆積物、焼却灰では、人工海水や飛灰溶出液を溶媒とした場合、溶出率は 40 % 程度であった。

参 考 文 献

- 1) Y. Mahara : Storage and Migration of Fallout Strontium-90 and Cesium-137 for Over 40 Years in the Surface, Soil of Nagasaki, Journal of Environmental Quality, Vol. 22, pp. 722-730 (1993)
- 2) 井上頼輝, 森澤眞輔 : 放射性核種の土壌と水との間の分配係数値, 原子力学会誌, 第 18 巻, 第 8 号, pp. 52-62 (1976)
- 3) 福井正美, 桂山幸典 : 飽和砂層内における Cs および Sr イオンの吸着モデルに関する研究, 土木学会論文報告集, 第 254 巻, pp. 37-48 (1976)
- 4) R. N. J. Comans, M. Haller and P. De Preter : Sorption of Cesium on Illite : Non-equilibrium Behavior and Reversibility, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 55, No. 2, pp. 433-440 (1991)
- 5) C. N. Hsu, D. C. Liu and H. P. Cheng : Evaluation of Cesium Sorption on Natural Mordenite, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 185, No. 2, pp. 319-329 (1994)
- 6) H. Takami : Basic Study of ¹³⁷Cs Sorption on Soil, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 30, No. 12, pp. 1243-1247 (1993)
- 7) E. P. Petryaev, S. V. Ovsyannikova, I. Y. Lubkina, S. Y. Rubinchic and G. A. Sokolik : States of Chernobyl Radionuclides in Soils Outside the 30-km Zone, Geochemistry International, Vol. 31, No. 2, pp. 22-29 (1994)
- 8) 高岡昌輝, 蔵本康宏, 武田信生, 藤原健史 : 逐次抽出法による飛灰中亜鉛, 鉛, 銅およびカドミウムの化学形態推定 土木学会論文集, 第 685 巻, VII-20, pp. 79-90 (2001)
- 9) 日本土壤肥料学会編 : 土壌の吸着現象 —— 基礎と応用 ——, 博友社, pp. 17-35 (2001)
- 10) S. Bayulken, E. Bascetin, K. Guclu and R. Apak : Investigation and Modeling of Cesium (I) Adsorption by Turkish Clays : Bentonite, Zeolite, Sepiolite, and Kaolinite, Environmental Progress & Sustainable Energy, Vol. 30, No. 1, pp. 70-80 (2011)
- 11) K. P. Chang, C. N. Hsu and H. Tamaki : Basic Study of ¹³⁷Cs Sorption on Soil, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 30, No. 12, pp. 1243-1247 (1993)

Characteristics of Soil Adsorption/desorption for Radioactive Cesium in Landfill Environments

Hiroyuki Ishimori*, Kazuto Endo*, Masato Yamada* and Masahiro Osako*

* Fukushima Branch, National Institute for Environmental Studies

† Correspondence should be addressed to Hiroyuki Ishimori :
Fukushima Branch, National Institute for Environmental Studies
(10-2 Fukasaku, Miharumachi, Tamura-gun, Fukushima 963-7700 Japan)

Abstract

In the final disposal of MSW incineration ash contaminated with radioactive cesium, installation of a soil adsorption layer is required to prevent the cesium from diffusing. This study investigated the soil adsorption/desorption characteristics for radioactive cesium in landfill environments. Soil adsorption tests were conducted for 22 kinds of samples, including soils, wastes, and absorbents using 4 kinds of MSW incineration fly ash leaching solutions. The distribution coefficients and the factors affecting them were investigated. Soil desorption tests were also conducted using pure water, 1 mol/L ammonium acetate, artificial seawater, and fly ash leaching solution as solvents, showing their leachability of the radioactive cesium that had been adsorbed on the samples.

Keywords : final disposal, radioactive cesium, soil adsorption/desorption