クエン酸アンモニウム水溶液とイオン液体を用いた 放射性セシウム汚染土壌の除染方法

Removal of Radioactive Cesium from Soil by Ammonium Citrate Solution and Ionic Liquid

石渡 俊二^{*1}・多賀 淳^{*2}・緒方 文彦^{*3}・北小路 学^{*4}

大内 秀一^{*5}・山西 弘城^{*6}・稲垣 昌代^{*6}

Shunji ISHIWATA, Atsushi TAGA, Fumihiko OGATA, Manabu KITAKOUJI,
Hidekazu OUCHI, Hirokuni YAMANISHI and Masayo INAGAKI

(Received June 29 2015)

Radioactive cesium has strongly bound soil as time proceeded, which could not be cleaved in mild condition. We have found that serial treatment of ammonium citrate solution and ionic liquid removed radioactive cesium from soil effectively. The sequence of the treatment is crucial, since inverse serial treatment or mixture of two kinds of solution did not show such an effect, which suggested that ammonium citrate unlocked trapped cesium in soil and ionic liquid solved it. We also found that repeating serial treatment and prolonged treatment time additively removed cesium from soil.

Key Words: Radioactive Cesium, Soil, Ammonium Citrate, Ionic Liquid

1. 緒言

東日本大震災に伴って発生した東京電力福島第1原子力発電所の事故によって、広範な環境が放射性セシウムによって汚染され、その範囲は居住者の多い都市部だけでなく広大な面積を占める田畑や森林にまで及んでいる。事故当初は広葉樹林では落ち葉層が、針葉樹林では生葉がそれぞれ汚染されていたが、雨水などの影響によって汚染は下方に移動し、広葉樹林および針葉樹林とも土壌に汚染が移動しつつある。さらに汚染地には農地も多いため、汚染土壌の処理は大きな問題となっている。

我が国の土壌の多くがそうであるように汚染地の土壌は雲母などセシウムと強固に結合する鉱物を多く含むため、土壌に吸着した放射性セシウムを除去することは技術的に非常に難しい。^{1),2)} これまでも実験室レベルでは汚染土壌を

除染する方法が多く報告されてきたが、高い温度条件または高コストな処理を必要とするものが多く、表土の汚染土壌は除去された後、仮置き場への保管または深層へ埋め戻されてきた。このため、汚染土壌の除染あるいは減容が課題となっている。

そこで、実際に大量の汚染土壌に対して応用できることを目指し、かつできるだけ環境に対する影響が少なく除染する方法を検討した。これまでの我々の予備的検討によって、クエン酸三アンモニウム水溶液および1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチルホスホネートが汚染土壌から放射性セシウムを除去する薬液として比較的有望であったため、これら2種の薬液を中心に処理方法を検討した。その結果、2種の薬液で順番に処理することによって高効率に汚染土壌から放射性セシウムを除去できることを見出したので以下に報告する。

*1 近畿大学薬学部臨床薬学部門医療薬剤学分野 (〒 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)

Medical Pharmaceutics and Therapeutics, Division of Clinical Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Kinki University
(3-4-1 Kowakae, Higashi-osaka, Osaka, 577-8502 Japan)

*2 近畿大学薬学部病態分子解析学研究室 (〒 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)

Laboratory of Pathological and Biomolecule Analyses, Faculty of Pharmacy, Kinki University (3-4-1 Kowakae, Higashi-osaka, Osaka, 577-8502 Japan)

*3 近畿大学薬学部公衆衛生学研究室 (〒 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)

Laboratory of Public Health, Faculty of Pharmacy, Kinki University (3-4-1 Kowakae, Higashi-osaka, Osaka, 577-8502 Japan)

*4 近畿大学薬学部臨床薬学部門医薬品評価解析学分野 (〒 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)

Drug Evaluation and Analysis, Division of Clinical Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Kinki University (3-4-1 Kowakae, Higashi-osaka, Osaka, 577-8502 Japan)

*5 近畿大学薬学部教育専門部門 (〒 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)

Division of Pharmaceutical Education, Faculty of Pharmacy, Kinki University (3-4-1 Kowakae, Higashi-osaka, Osaka, 577-8502 Japan)

*6 近畿大学原子力研究所 (〒 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)

Atomic Energy Research Institute, Kinki University (3-4-1 Kowakae, Higashi-osaka, Osaka, 577-8502 Japan)

2. 実験方法

イオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチルホスホネート (EMIM)、ヨウ化-1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMII)、*N,N*-ジメチル-*N*-メチル-*N*-(2-メトキシエチル)アンモニウムテトラフルオロボレート (DMMAT) は関東化学から購入した。クエン酸三アンモニウム (TAC) は和光純薬から購入し、1 mol/L の濃度で用いた。

福島県川俣町の山木屋地区の山木屋小学校の校庭の表土を 2012 年 5 月に採取した。この土壌を 105℃ に設定した恒温乾燥機を用いて水分の揮発による重量変化が認められなくなるまで乾燥させた後、ふるいによって分級し、粒径 75 ~ 125 μm のものを使用した。この土壌 0.5 g に薬液 5 mL を加えて、ローテーターで 30℃ 下、24 時間回転させた後、遠心分離機にて 3000 rpm、5 分間遠心した。薬液の繰り返し処理を行う場合には、薬液 (1 次処理液) を加えて同様な条件で遠心を行って上清を回収した後、次の薬液 (2 次処理液) を加えてローテーターで回転させて上清を回収した。得られた上清を U8 容器に入れ、高純度ゲルマニウム半導体検出器 (HPGe) にて、計数時間 40000 秒でガンマ線スペクトルデータを取得し、放射性セシウム濃度を定量した。検出器は U8 容器形状の標準体積線源で校正済みである。測定に用いた HPGe は相対効率 46% で、検出器を囲む鉛遮へいの厚みは 10 cm である。ガンマ線分析ソフトウェアは、SEIKO EG&G 社製のガンマスタジオで、自己吸収補正とサムピーク補正を行っている。測定値は採取時の濃度を示すように半減期補正している。

溶液処理前の土壌に含まれる放射性セシウム放射能に対する、溶液処理後の溶液中に含まれる放射性セシウム放射能の比を算出することによって、除去率を算出した。なお、測定は ^{134}Cs と ^{137}Cs のいずれに対しても行ったが、両放射性同位元素の除去の挙動は同様であったため、以下には ^{137}Cs の測定値を示した。

3. 実験結果および考察

放射性セシウムで汚染された土壌を、TAC 液あるいは EMIM 液で処理した結果を Table 1 に示した。放射性セシウム汚染土壌を精製水で処理しても放射性セシウムの除去は認められなかった。この土壌をクエン酸三アンモニウム水溶液で処理した場合の除去率は 1.48% であり、EMIM で処理した場合の除去率は 4.77% であった。これらの 1 次処理の後に処理液を変えて 2 次処理を行ったところ、EMIM 処理後に TAC 処理した場合は 1.91% であったが、TAC 処理した後に EMIM 処理した場合には 16.27% と高値を示した。一方、予め TAC と EMIM を体積比 50% ずつで混合した液で処理した場合の除去率は 1.71% であった。

セシウムは 1 価の陽イオンとなって、土壌中の負電荷を持つ部分に強固に吸着されるが、その詳細は以下のように

Table 1 Removal of radioactive cesium from soil by serial treatment of TAC and EMIM.

1st solution	2nd solution	1st removal (%)	2nd removal (%)	total removal (%)
Purified water		ND	—	ND
EMIM	TAC	1.48	1.91	3.39
TAC	EMIM	4.77	16.27	21.04
50% TAC 50% EMIM		1.71	—	1.71

^a ND : not detected

Fig.1 Structure of silica tetrahedral layer of soil.

考えられている (Fig.1)^{1,2)} すなわち、セシウムイオンはサイズが大きく水和しにくいいため、ナトリウムイオンやカリウムイオンと比較して土壌中の永久電荷由来の負電荷に強く吸着される。さらに、永久電荷を持つ 2:1 型粘土鉱物で層間に面したケイ素四面体シートには、ケイ素四面体 6 個で形成されるリングの中央部に空間的なくぼみがあるが、ここにはセシウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオンのみが入り込める。風化程度の低い雲母類ではこのくぼみをカリウムイオンが占有しているが、風化が進むとカリウムイオンが脱離し膨潤してフレイドエッジサイトと呼ばれる層を形成し、代わりにセシウムイオンが入り込めるようになる。フレイドエッジサイトにセシウムが入り込むと、セシウムイオンがバインダーとなって一度膨潤しかけた層間が再び閉じ、セシウムイオンは強く吸着されることになる。

一方、検討に用いた EMIM は分子内に陽電荷と負電荷を持ちながら液体の態様をとるイオン液体の一種であり、非常に溶解力が強く緩和な条件でセルロースを可溶化できる性質がある。³⁾ また、生物に対する毒性も比較的低いことから、除染に応用した場合にも環境負荷が小さいと期待される。⁴⁾

今回、上述のように、TAC → EMIM の順で処理した場

合にのみ高い除去率が得られたが、土壌へのセシウムの吸着状態および EMIM の性質を勘案し、高い除去率が得られた理由として以下のような仮説を考案した。まず、TAC に含まれるアンモニウムイオンが、土壌中のフレイドエッジサイトに作用し、強く吸着している放射性セシウムが遊離しやすくなる。しかし、アンモニウムイオンのみでは、層間からセシウムイオンを遊離させることができないため、TAC によるセシウムイオンの除去率はあまり高くない。しかし、ここに高い溶解力を持つ EMIM が加わると水和しにくいセシウムイオンが溶液中に移動しやすくなり、高い除去率を示すようになる。このように仮定すると、はじめに EMIM を処理した場合は、セシウムイオンはフレイドエッジサイトの層間に強く結合した状態にあり、EMIM がセシウムイオンに作用することができないため、EMIM が持つ高い溶解力が発揮できなかったものとして説明できる。また TAC と EMIM を混合した場合には、詳細は不明であるが各試薬間の相互作用によってセシウムイオンに対する直接的あるいは間接的な作用が減弱することによって、低い除去率しか得られなかったものと思われる。

次に、イオン液体の種類を変更した場合、除去率がいかに変動するかについて検討した。イオン液体の化学構造を Fig.2 に示し、除染効果を Table 2 に示した。1 次処理液である TAC 液で処理を行った後に、各イオン液体で 2 次処理を行ったところ、EMIM の除去率が最も高く、続いて EMII、DMMAT の順となった。EMIM と EMII はイミダゾリウム系に分類されるが、前者はアニオンとしてホスホン酸誘導体構造を保持し、後者はヨウ化物を保持している点で異なっている。一方、DMMAT は脂肪族系に分類される。EMIM と EMII の除去率が DMMAT より高いことから、陽イオンであるイミダゾリウム骨格構造が土壌からのセシウ

ムイオンの溶解に有利に働いている可能性がある。なお、溶解の対象となる物質は異なるが、EMIM はセルロースに対して優れた溶解能を持つことが報告されている。³⁾ 一方、EMIM と EMII の間の除去率にも約 6 倍の差があることから、アニオンであるホスホン酸誘導体構造も溶解に寄与しているものと思われる。

TAC と EMIM の逐次処理によって効率的に放射性セシウムが除去されることが明らかになったため、逐次処理の繰り返し効果を検討した (Table 3)。TAC → EMIM の処理を 2 回繰り返した treatment A の除去率は、順に 4.59 %、11.91 %、2.70 %、8.35 % であった。1 サイクル目にあたる 1 次処理と 2 次処理の合計は 16.50 %、2 サイクル目にあたる 3 次処理と 4 次処理の合計は 11.05 % であり、1 サイクル目に対する 2 サイクル目の除去率は 67 % であった。サイクルを繰り返すと除去率は 3 割程度減少するものの、合計の除去率は増加することが明らかになった。続いて 2 サ

Table 2 Removal of radioactive cesium from soil by serial treatment of TAC and various ionic liquid.

1st solution	2nd solution	1st removal (%)	2nd removal (%)	total removal (%)
Purified water		ND	—	ND
TAC	EMIM	3.45	7.72	11.17
TAC	EMII	3.80	1.26	5.06
TAC	DMMAT	3.60	0.26	3.86

Table 3 Removal of radioactive cesium from soil by repeated serial treatment of TAC and EMIM.

a) solution

treatment	1st solution	2nd solution	3rd solution	4th solution
	Purified water	—	—	—
A	TAC	EMIM	TAC	EMIM
B	TAC	EMIM	EMIM	—

b) removal

treatment	1st removal (%)	2nd removal (%)	3rd removal (%)	4th removal (%)	total removal (%)
	ND	—	—	—	ND
A	4.59	11.91	2.70	8.35	27.55
B	3.65	12.11	7.88	—	23.64

Fig.2 Chemical structures of ionic liquid.

a) 1-ethyl-3-methylimidazolium methylphosphate (EMIM), b) 1-ethyl-3-methylimidazolium iodide (EMII), c) N, N-diethyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium tetrafluoroborate (DMMAT)

Table 4 Removal of radioactive cesium from soil by extended treatment of TAC and EMIM.

1st solution (duration)	2nd solution (duration)	1st removal (%)	2nd removal (%)	total removal (%)
Purified water		ND	—	ND
TAC (1 day)	EMIM (1 day)	4.59	11.91	16.50
TAC (2 days)	EMIM (2 days)	6.43	14.04	20.47

^a ND : not detected

イクル目の TAC 処理を省略した treatment B について検討したところ、2 回目の EMIM 処理の除去率は 7.88 % であり、treatment A の 2 回目の EMIM 処理の除去率と大きな差異は認められなかった。EMIM の単独処理の除去率は小さいものの、前処理として TAC 処理が行われると除去率が大きく増加し (Table 1)、TAC による前処理が 1 回行われれば、EMIM 処理を繰り返しても高い除去率が持続することが明らかになった (Table 3)。セシウムと土壌との強固な結合は、数ヶ月単位で緩徐に進行することが報告されている。⁹⁾ TAC で処理することによって生じた状態、すなわち EMIM がセシウムイオンを溶出することができる状態も、実験を行ったような短時間の間は維持され、セシウムと土壌との強固な結合は生じないものと推定される。

最後に、TAC と EMIM の処理時間について検討した (Table 4)。処理時間が 1 日から 2 日に増加すると合計の除去率は 16.50 % から 20.47 % と約 1.2 倍に増加し、処理時間が長いほど除去率が上昇することが明らかになった。

今回の検討に用いた土壌は粒径 75 ~ 125 μm と小さいも

のであった。粒度の大きい土壌に結合した放射性セシウムの方が洗浄によって容易に除去されやすいため、⁶⁾ 実際の土壌に本法を応用した場合の除去率はさらに高くなることが期待される。今後、さらに条件検討を詳細に行うことによって、本法が土壌の除染方法として応用可能か見極めていきたいと考えている。

4. 結論

汚染土壌を TAC とイオン液体である EMIM を逐次処理することにより、汚染土壌から放射性セシウムを高効率に除去できることを見出した。これは、TAC によってフレイドエッジサイトの層間が開き、EMIM によってセシウムが溶解したためと考えられた。逐次処理の繰り返しおよび処理時間の延長によって、放射性セシウムの除去効率は向上した。

参考文献

- 1) 山口紀子、高田裕介、林健太郎、石川覚、倉俣正人、江口定夫、吉川省子、坂口敦、朝田景、和穎朗太、牧野知之、赤羽幾子、平館俊太郎：農環研報、**31** (2012) 75.
- 2) 塚田祥文、鳥山和伸、山口紀子、武田晃、中尾淳、原田久富美、高橋知之、山上睦、小林 大輔、吉田聡、杉山英男、柴田尚：日本土壌肥科学雑誌、**82** (2011) 408.
- 3) Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, H. Ohno : Green Chem., **10** (2008) 44.
- 4) N. Mehmood, E. Husson, C. Jacquard, S. Wewetzer, J. Büchs, C. Sarazin, I. Gosselin : Biotechnol. Biofuels, **8** (2015) 17.
- 5) 武田晃、塚田祥文、高久雄一、久松俊一：平成 20 年度環境科学技術研究所年報 (2008) 2.3.1.2.
- 6) 井出一貴、三浦俊彦、神徳敬、高田尚哉：大林組技術研究所報、**76** (2012) 1