

II-458

放射性沃素の土壌中挙動に関する実験的検討

黄色土系圃場土壌中の収着挙動に及ぼす担体濃度・pH・温度の影響

京都大学原子炉実験所 正会員 颯田尚哉
京都大学原子炉実験所 正会員 西牧研社
京都大学工学部 笹谷史朗

1. はじめに

原子力施設の稼働及び医療・研究上の使用により、放射性沃素の環境中への放出及び蓄積は確実に増加することが予測される。従って、環境中特に土壌における放射性沃素の収脱着と移行挙動を明らかにすることは非常に重要である。本研究では、近畿地方に広く分布する赤黄色土系の土壌を採取し、カラム系において土壌中の沃素 (I^- , IO_3^-) の移行挙動を把握し、担体濃度・温度変化及びpHの影響を検討した。

2. 試料土壌及び放射性沃素溶液

黄色土系の土壌は、大阪府泉南郡熊取町にある京都大学原子炉実験所近辺の白菜などを栽培している畑、及び田植前の田圃から採取した。各土壌は実験室内で風乾した後、2mmの篩にかけて常温で保存した。試料土壌の化学的特性を表1に示す。

表1 土壌の化学的特性

	pH	pH	真密度	交換性陽イオン(meq/100gsoil)								CEC	塩基飽和度
	H ₂ O	KCl	g/cm ³	Na	K	Mg	Ca	Mn	Zn	total			%
畑土壌	5.4	4.4	2.47	0.26	0.40	1.43	6.15	0.00	0.02	8.27	10.43		79.3
田土壌	6.0	4.8	2.38	0.34	0.43	0.93	4.23	n.d.	0.01	5.98	7.36		81.3

使用した放射性沃素は、 $I^-(Na^{125}I)$ として)の化学形で購入した。本研究での研究対象は、 I^- と IO_3^- の2種類の化学形の沃素であり、 I^- については、購入した溶液をそのまま使用し、 IO_3^- については販売されておらず、臭素水添加加熱法で、 I^- を酸化して IO_3^- の溶液を作製¹⁾した。 IO_3^- 溶液については、化学形の変化が100%完了したことを溶媒抽出法により確認した。

3. カラム実験

RIによる実験を行う前に、まず安定元素を用いたカラム実験を行った。これにより、RIによる実験の効率と安全度を高めるとともに、担体濃度の違いが沃素の挙動に及ぼす影響を検討した。安定元素、RIについて、2つの水分状態(飽和、不飽和)、2つの化学形(I^- , IO_3^-)の実験を適宜行った。

3.1 実験方法

土壌を充填した内径2cmのプラスチックカラムに、精製水(調整)、沃素溶液(収着)、精製水(脱離)をこの順に3.4ml/hの流量で通水した。流出液は、フラスココlectorにより、1または1.5hr単位で採取した。沃素溶液には土壌間隙水を模擬させるため、 $5 \times 10^{-4}M$ の $CaCl_2$ を共存させた。酸性溶液(pH3)では、HClを使用し、 Cl^- 濃度を等しくなるように調整した。その他の実験条件を表2に示す。

3.2 結果及び考察

カラム破過曲線の一部を図1~5に示す。流出液中濃度Cは、流入液中の濃度 C_0 で正規化した。経過時間は、沃素溶液の通水を始めた時点を通水0hrとし、精製水による脱離過程も示した。

畑土壌に IO_3^- 溶液(安定元素)を通水した場合を図1に示す。濃度の上昇と降下は Cl^- と比較すると2~3時間遅れていることが分かる。また、 IO_3^- の全流入量に対する沃素の全流出量(I^- と IO_3^- の合計)を計算すると、飽和、不飽和共に97%であった。これらのことから、畑土壌において IO_3^- は可逆的に収着され、しかも脱イオン水で容易に脱離されたことが分かる。また、 IO_3^- の極く一部は I^- に還元された。図示しないが、畑土壌において I^- (安定元素)の破過曲線は極めて良く一致した。通常 Cl^- は、水のトレーサーとして考えられ、 I^- と Cl^- の破過曲線が一致し、プラトー部分の濃度も $C/C_0 \sim 1$ であることから、担体濃度が大きい場合、 I^- はほとんど土壌に収着しない。

水分不飽和の場合は、実験終了後にカラム内の土壌を80℃で12hr乾燥させて含水量を測定し、土壌の水分

表2 カラム実験条件

沃素	土壌量	担体濃度	通水時間(h)			測定器
	g	M/l	調整	収着	脱離	
安定元素	10	10^{-4}	6	24	14	IC
RI(I^-)	15	10^{-6}	9	24	14	LC
RI(IO_3^-)	15	10^{-6}	9	88.5	115.5	LC

IC: イオンクロマトグラフ, LC: 液体シンチレーションカウンタ

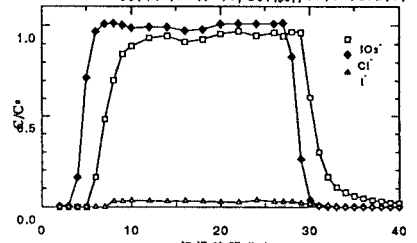


図1 沃素酸イオン破過曲線(安定元素)

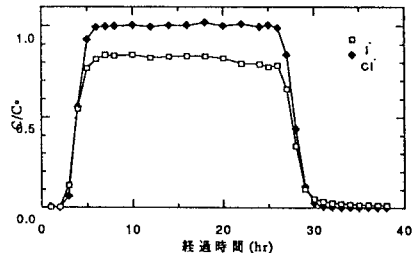


図2 沃素イオン破過曲線(RI溶液)

飽和度を求めた。飽和度はいずれの条件においても $85 \pm 6\%$ であり、飽和に非常に近い条件となった。安定沃素の収着挙動はこの程度の水分量の差ではほとんど影響を受けなかった。RI溶液では多少の差が生じたが、どの条件でもほぼ同様の結果が得られた。

土壌においても畑土壌と同様に、沃素の収着特性は、その化学形、担体濃度によらずほぼ同様の傾向を示した。

畑土壌において、放射性のI溶液を通水した場合を図2に示す。安定核種でのカラム実験ではほとんど収着がみられなかったIが一部収着され、1より小さいプラトーを示すことが分かる。I濃度が1ppm未満の低濃度でないと収着現象がみられないことから、Iの収着容量は非常に小さいと考えられる。土壌に収着したIは精製水で脱離せず、不可逆性の強い収着反応である。この場合、流入液中の沃素濃度が、安定沃素を用いた実験では 10^{-4} Mであったのに対して、RIでの実験では約 10^{-6} Mと2桁低いことが両者の差をもたらす原因と考えられる。

畑土壌において、pH3の放射性I溶液を通水した場合を図3に示す。pH無調整の場合(図2)のプラトーの高さは常に $C/C_0=0.84$ であるのに対し、pH3(図3)ではプラトーが傾いていて、高さが $C/C_0=0.75$ から $C/C_0=0.6$ へと減少している。これは、pHが低いほど収着力が増加することを示している。すなわち、pH3の流入液を通水し続けると、カラムの流入端から徐々にpH緩衝能が衰えてpHが低下した領域が増加してゆき、これに伴ってカラム全体のIの収着容量は増加してゆくと考えられる。土壌では、pHの低下とともに、陰イオン交換容量が増加することが知られており、このような機構も一部関連していると考えられる。

破過曲線の立ち上がり及び脱離の開始点に注目すると、図2,3ではIと Cl^- は殆ど同時であった。このことから、Iの収着速度は遅く、土壌間隙中で濃度変化が生じてIの土壌中での収着量の変動は非常に小さい。なお、沃素の全流入量に対する全流出量の割合を計算すると、それぞれ83%, 69%, となった。一方、沃素の全収着量に対する全脱離量を計算すると、それぞれ4.3%, 4.5%, となった。従って、収着されたIの殆どは脱イオン水では容易に脱離しないと考えられる。

畑土壌において、放射性 IO_3^- 溶液を通水した場合を図4に示す。放射性 IO_3^- 溶液の通水初期は、流入した IO_3^- は大部分が収着され、図5 沃素酸イオン破過曲線と室内温度変化
その後は C/C_0 が上昇して45hr位からプラトーになる。プラトーは周期的にその高さを変動しているが、平均すると飽和で $C/C_0 \sim 0.91$ であり、流入した IO_3^- の1割前後が継続的に収着されていた。通水を脱イオン水に切り替えると、その直後に C/C_0 は約0.4に急落し、その後は C/C_0 が徐々に低下した。

実験終了時点(204hr)で、 IO_3^- の全流入量に対する全流出量の割合は、88%であった。また、 IO_3^- の全収着量に対する IO_3^- の全脱離量の割合は、74%であった。一次関数的な濃度減少を仮定して、再計算すると、 IO_3^- の全収着量に対する IO_3^- の全脱離量の割合は、87%となる。このことから、収着した IO_3^- の大部分は脱イオン水で脱離するが、一部は脱離しないか、あるいは脱離の速度が非常に遅いことが分かる。

IO_3^- の破過曲線には特にプラトー部で顕著な周期的変動がみられ、実験室の温度変化の影響を受けていると考えられる。実験室の室温の経時変化を IO_3^- の破過曲線に対応させたものを図5に示す。これを見ると、室温の変動と IO_3^- の流出濃度(C/C_0)の変動は位相が同じであり、プラトー部では温度が高いほど単位流入量あたりの IO_3^- の収着量が減少している。この結果は、Iの場合とは対照的であった。

4. おわりに

本研究で対象とした土壌において、Iの土壌への収着速度は非常に遅く非平衡反応と考えられる。収着後脱離は容易でなく不可逆性の強い反応である。一方、 IO_3^- の土壌への収着は比較的速く平衡反応と考えられるが、テーリング現象を示しており、非平衡反応成分の寄与も無視できない。収着後精製水で脱離し得ることから、土壌と弱く結合していると考えられる。温度依存性もIと IO_3^- とで正反対の傾向を示した。このように、土壌中の沃素の収着挙動は、同じ1価の陰イオンでありながら化学形によって非常に異なることが分かる。この事は、他の土壌やバッチ系の実験²⁾においても確認されている。今後、個々の現象についてより詳細な検討をすると共に、収着脱着現象のモデル化についても検討する予定である。

1) 前田守弘：京都大学工学研究科衛生工学専攻修士論文 1993、2) 笹谷史郎：京都大学工学研究科衛生工学専攻修士論文 1994

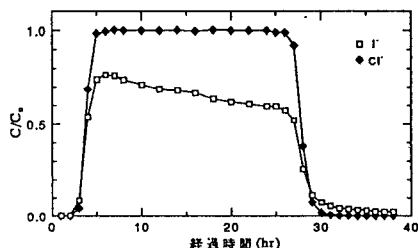


図3 沃素イオン破過曲線 (pH3, RI溶液)

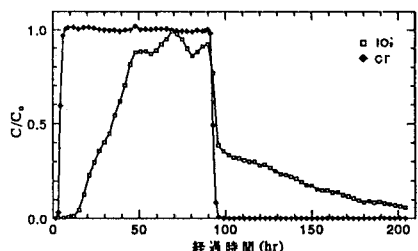


図4 沃素酸イオン破過曲線 (RI溶液)

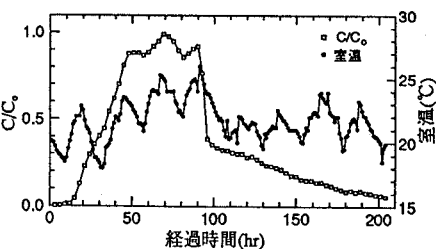


図5 沃素酸イオン破過曲線と室内温度変化