

バーミキュライトのCs吸着阻害における土壤溶存有機物の寄与の定量的評価

岩手大学 学生会員 ○工藤優稀人 佐々木海
 岩手大学 正会員 石川奈緒 伊藤歩
 非会員 笹本誠

1. 背景

東日本大震災に伴う東京電力福島第一原子力発電所の事故により、発生した放射性 Cs を含む廃棄物の一部は管理型最終処分場において埋め立て処理がなされているが、その際に土壤層を設け、放射性 Cs の漏出を防止している。これまでの研究から、バーミキュライトなどの鉱物を土壤層へ混合することで Cs を土壤へ保持し溶出を防止できることがわかっている。しかしながら一方で、土壤中の溶存有機物が鉱物への Cs 吸着を阻害することが知られている。

本研究では、Cs を強く吸着する性質を持つバーミキュライトを実験材料とし、土壤溶存有機物 (DOM) の吸着によるバーミキュライトへの Cs 吸着阻害についての定量的な評価を試みた。

2. 実験方法

2-1 使用材料

実験にはバーミキュライトを使用した。また、2種の黒ボク土(B, C)を用いて土壤溶液を作成した。各土壤と超純水を固液比 1 g : 10 mL で混合し、25 °C で 1 日振とうした。その後、3,000 rpm で 5 分間遠心分離した後、上澄み液を孔径 0.3 μm のガラス繊維フィルターでろ過したろ液を土壤溶液とした。表-1 に土壤溶液の pH、EC、溶存有機態炭素 (DOC) を示す。

表-1 各土壤溶液の理化学的特性

土壤溶液	pH	EC [μS/cm]	DOC [mg/L]
B	7.0	72	12.9
C	6.4	44	20.1

2-2 バッチ吸着実験

遠沈管にバーミキュライト 0.3 g と試験液を 30 mL 加えた。試験液は土壤 B の土壤溶液に加え、土壤溶液を超純水で 2 倍、10 倍、100 倍に希釈し、CaCl₂ 溶液で C を

無希釈の土壤溶液と同程度に調整した液を用いた。25 °C, 150 rpm の条件で 1 日振とうした。遠沈管内の Cs 濃度が 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10 mg/L になるように Cs 溶液を 0.3 mL 添加した。その後、同条件にて 5 日間振とうし、3,000 rpm で 5 分間遠心分離し、孔径 0.3 μm のガラス繊維フィルターでろ過したろ液中の Cs 濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS; Thermo, iCAP Qc) を用いて測定した。Cs の収着量 Q [mg/kg] は(1)式で算出した。

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot \frac{V}{M} \cdots (1)$$

ここで、 C_0 は初期 Cs 濃度 [mg/L]、 C_e は振とう後の液相中 Cs 濃度 [mg/L]、 V と M は液量 [L] と固相の質量 [kg] とする。

2-3 イオン交換樹脂を用いたフラクション分析

土壤溶液 B, C に 114 μg/L となるように Cs を添加し、1 日振とうした後、あらかじめ超純水で洗浄した陰イオン交換樹脂 (AER; オルガノ, IRA402BL CL) と陽イオン交換樹脂 (CER; オルガノ, IR120B NA) にそれぞれ滴下した。流出液を、0-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-50 の 5 段階に分けて分取し、15-30 mL は ICP-MS で Cs 濃度を測定した。30-50 mL は分光蛍光光度計 (JASCO, FP-8300) で三次元蛍光スペクトルを測定した。測定した励起波長は 200 nm ~ 400 nm、蛍光波長は 300 nm ~ 600 nm である。測定結果を graph-R (エスネクスト) を使用して三次元画像化し、フミン酸とフルボ酸のピークの推移を可視化した。

3. 結果および考察

3-1 バッチ吸着実験

図-1 に Cs の収着等温線を示す。どの収着等温線も以下に示す Freundlich モデルと Henry モデルの両方に適合した。

【キーワード】粘土鉱物 フミン酸 フルボ酸 蛍光光度計 イオン交換樹脂 フレイドエッジサイト

【連絡先】〒020-8550 岩手県盛岡市上田 4 丁目 3 番 5 号 019-621-6982

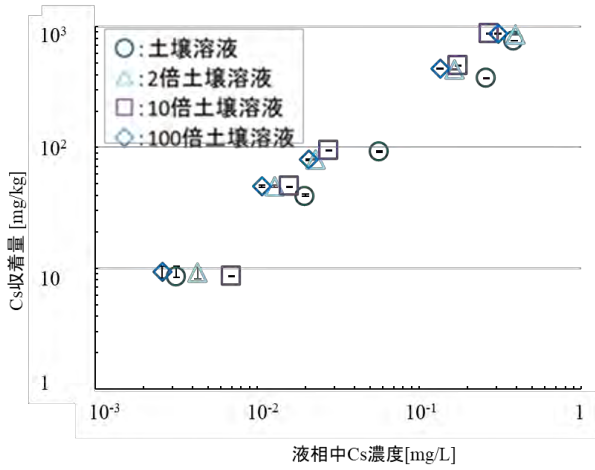


図-1 収着等温線

表-2 Freundlich モデル, Henry モデルの各パラメータおよび決定係数 R^2

	Freundlichモデル			Henryモデル	
	K_F (L/kg)	n	R^2	K_d (L/kg)	R^2
無希釈溶液	1441	0.91	0.99	1790	0.98
2倍希釈溶液	2478	0.97	0.98	2267	0.99
10倍希釈溶液	4210	1.16	0.97	3075	0.99
100倍希釈溶液	2885	0.94	> 0.99	2934	0.99

$$Q = K_F \cdot C_e^n \cdots (2)$$

$$Q = K_d \cdot C_e \cdots (3)$$

K_F, n : Freundlich 定数 [-], K_d : 分配係数 [L/kg]

表-2 に両式の分配係数および決定係数を示す。10倍希釈溶液の K_d は無希釈の土壤溶液の 1.7 倍になっていることから、溶液を希釈して DOM が減少することで、Cs 吸着の阻害性が低下することが示唆された。また、10倍希釈液と100倍希釈液では K_d 値に変化が見られないことから、10倍希釈液中の DOC 濃度 (1.29 mg/L) 以上ではパーミキュライトへの Cs 吸着阻害効果が増加することを示唆している。

3-2 イオン交換樹脂を用いたフラクション分析

図-2 に 3 次元蛍光スペクトルを示す。DOC 濃度が高い土壤 C の方が土壤 B よりも溶液中でのフミン酸およびフルボ酸の蛍光強度が高かった。どちらの土壤も CER 通過後と土壤溶液の蛍光スペクトル強度にほとんど変化が見られないが、AER 通過後の液ではピーク強度の顕著な減少が見られた。AER 通過後の液中のフミン酸とフルボ酸は微量であったことから、DOM が持つカルボキシル

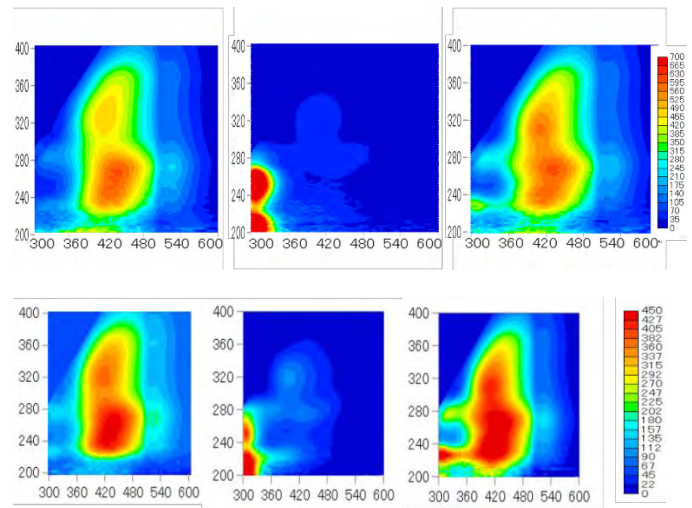


図-2 3次元蛍光スペクトル

(上段: 土壤 B、下段: 土壤 C)

(左: 土壤溶液、中央: AER 通過後、右: CER 通過後)

表-3 イオン交換樹脂通過前後の Cs 濃度

	Cs濃度 (μg/L)	
	土壤B	土壤C
土壤溶液	114.82	114.82
CER通過後	0.1	0.16
AER通過後	82.2	87.63

基やフェノール基などの酸性官能基により DOM 表面は負に帯電している部位が多いため、DOM の多くが AER に保持されることが示された。

表-3 にイオン交換樹脂通過前後の Cs 濃度を示す。Cs は溶液中では Cs^+ として存在するため、AER を通過した Cs は Cs^+ として液中に存在しており、AER に保持された 22~24% は DOM に吸着した Cs 分であると考えられる。CER では 99% 以上の Cs が保持されたが、DOM よりも CER の方が Cs の親和性が高く、DOM に吸着した Cs と溶液中の Cs^+ どちらも保持されたためと考えられる。

4. まとめ

収着実験から、DOM はパーミキュライトへの Cs 吸着阻害を引き起こし、土壤 B では DOC 濃度が 1.29 mg/L 以上で Cs 吸着阻害効果の増加が確認された。土壤溶液中に存在する Cs の 22~24% が DOM に吸着した状態で存在することから、今後は Cs の DOM 吸着量とパーミキュライトへの Cs 吸着阻害影響の関係を明らかにする必要がある。