

4. 放射性セシウムの溶出特性

4.1 はじめに

一般廃棄物焼却灰、下水汚泥焼却灰、浄水発生土、災害廃棄物、土壌等に移行した放射性セシウムの環境中での挙動として、溶出特性^aについて検討を行いました。

4.2 試験方法

4.2.1 JIS K0058-1 有姿攪拌試験

試料を有姿のまま容器に入れ、10 倍量 (L/kg) の純水を入れた後に上部の液相部分をプロペラで攪拌する JIS K0058-1 有姿攪拌試験¹⁾ (図 4.1) により、表 4.2 から 4.6 に示す試料の評価を行いました。溶出操作時間は 6 時間です。ろ過は孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いて行い、ろ液の pH と電気伝導度 (EC) を併せて測定しました。また、放射性 Cs 含有量の測定を別途行い、JIS K0058-1 有姿攪拌試験における溶出率を求めました。

また、海水などのイオン濃度の高い溶媒の影響を調べるため、人工海水を溶媒として用い、他の条件は JIS K0058-1 有姿攪拌試験と同じ方法による試験も一部の試料で実施しました。さらに、試験方法間の違いを把握するために、産業廃棄物の金属等の検定方法である昭和 48 年環境庁告示第 13 号 (環告 13 号) を一部の試料で実施しました。環告 13 号は、試料の粒度を 0.5~5 mm に調整し、振幅 4~5 cm にて毎分 200 回反復振とうを行い、孔径 1.0 μm のガラス繊維ろ紙を用いる方法です。

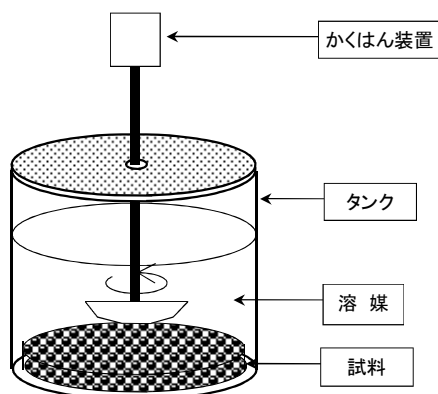


図 4.1 JIS K0058-1 有姿攪拌試験装置¹⁾

4.2.2 逐次抽出試験²⁾

JIS K0058-1 有姿攪拌試験における溶出率は、一般廃棄物焼却飛灰が他の試料よりも際だって高いことが把握されました。この要因を検討するために、抽出能力の異なる溶媒で試

^a 放射性 Cs の溶出濃度測定値は重量当たり (Bq/kg) で得られるが、溶出液の密度を 1 kg/L と仮定し、一般に溶出試験で用いられる体積当たり (Bq/L) で表記している。

料を逐次抽出する「逐次抽出試験」を適用し、放射性 Cs 等の化合物形態の差異を推察しました。試料は、一般廃棄物焼却主灰、一般廃棄物焼却飛灰、下水汚泥焼却灰、及び2種類の土壌の各1試料を125 μm以下に粉碎したものを適用しました。試験方法は、参考文献²⁾に準じて設定しました。試験方法の概要を表4.1に示します。逐次抽出試験の結果を解釈する際の注意点ですが、逐次抽出試験は土壌試料を対象として開発された方法なので、特に焼却灰への適用においては、各画分で抽出されたものの化学形態が、各画分の名称と合致したものか十分に確認されていないことが挙げられます。ただし、各画分の化学的安定性は各画分の化学形態と同等程度と推察することはできると思われます。なお、焼却灰等の熱処理物にはF5有機物・硫化物態がほとんど存在しないことから、F5は土壌のみ適用することとしました。

表 4.1 逐次抽出試験方法

	画分名	抽出操作方法
F1	水溶性画分	試料 10 g を秤量し、精製水 100 mL を入れ、6 時間反復振とう後、遠心分離し、上澄み液と残渣をそれぞれ採取する。
F2	<u>酢酸アンモニウム抽出画分(イオン交換態と呼ばれる)</u>	F1 の残渣と 1M 酢酸アンモニウム 100 mL を入れ、18 時間反復振とう後、遠心分離し、上澄み液と残渣をそれぞれ採取する。
F3	<u>酢酸ナトリウム抽出画分(炭酸塩態と呼ばれる)</u>	F2 の残渣を 105°C で 2-3 時間乾燥させ、酢酸で pH5 に調製した 1M 酢酸ナトリウム 100 mL を入れ、18 時間反復振とう後、遠心分離し、上澄み液と残渣をそれぞれ採取する。
F4	<u>ヒドロキシルアミン抽出画分(酸化物態と呼ばれる)</u>	F3 の残渣を 105°C で 2-3 時間乾燥させ、体積で酢酸を 25% 含む 0.2M 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 100 mL を入れ、約 85°C の恒温振とう機で 18 時間反復振とう後、遠心分離し、上澄み液と残渣をそれぞれ採取する。
F5	<u>過酸化水素水抽出画分(有機物・硫化物態と呼ばれる)(浄水発生土と土壌のみ適用)</u>	F4 の残渣を 105°C で 2-3 時間乾燥させ、30% 過酸化水素水(0.02M 硝酸で pH 2 に調整したもの) 50 mL を入れ、約 85°C の恒温振とう機で 2 時間振とうする。冷却後、体積で硝酸を 11.1% 含む 1.78M 酢酸アンモニウム溶液 100 mL を加え、30 分室温で振とう後、遠心分離し、上澄み液と残渣をそれぞれ採取する。
F6	<u>残渣残留画分(残渣物態と呼ばれる)</u>	F5 の残渣を 105°C で 2-3 時間乾燥させ、0.5 g を秤量し、濃硝酸 2.5 mL と濃塩酸 7.5 mL を順に加え、時計皿で覆い 120°C に加温し反応が終了するまで分解する。5B ろ紙で固液分離し上澄み液を採取する。

4.2.3 迅速シリアルバッチ試験

一般廃棄物焼却主灰と焼却飛灰処理物の溶出パターンを検討するために、溶出試験を行う過後の試料に新たに溶媒を加える操作を繰り返し行う「シリアルバッチ試験」を適用しました。シリアルバッチ試験の概念図を図4.2に示します。溶媒交換のタイミングは1日以上とするものなど様々提案されていますが、本件では、初期の溶出パターンに重点を置くために、迅速法として、溶媒の交換を1時間ごとに行い5つの溶出液を得ました。溶媒は蒸留水のみを用いました。その他の条件は、液固比 10 L/kg、120 rpm 程度の緩やかなプロペラ攪拌とし、試料は 30 mm 以下に粗く破碎したものを使用しました。

4.2.4 迅速累積バッチ試験

放射性 Cs が溶出後、廃棄物層等をさらに下方へ浸透していくにしたがいさらに放射性 Cs が溶出することによって高濃度化する現象を検討するために、ろ過して回収された溶出液に新たに試料を投入する操作を繰り返す「累積バッチ試験」を適用しました。累積バッチ試験の概念図を図 4.3 に示します。最初の操作で得られた溶出液に新しい試料を投入して溶出操作を繰り返すことにより、溶出液の濃度は次第に高くなり、場合によっては平衡濃度に達すると思われます。ただし、毎回、溶出液の分析や、ろ過後の残渣側への溶出液の残留のため、次回に使用できる溶出液量は次第に減少することになり、繰り返しできる回数には限界があることとなります。試料は迅速シリアルバッチ試験と同じ焼却主灰と焼却飛灰処理物を適用しました。溶媒は蒸留水を用い、液固比 5 L/kg にて毎分 50 回の緩やかな反復振とうを行いました。結果を迅速に得るために、1 回の溶出時間は 1 時間とし、ろ液に新たな試料を加えて溶出操作を再度行い、これを繰り返して 5 つの溶出液を得ました。

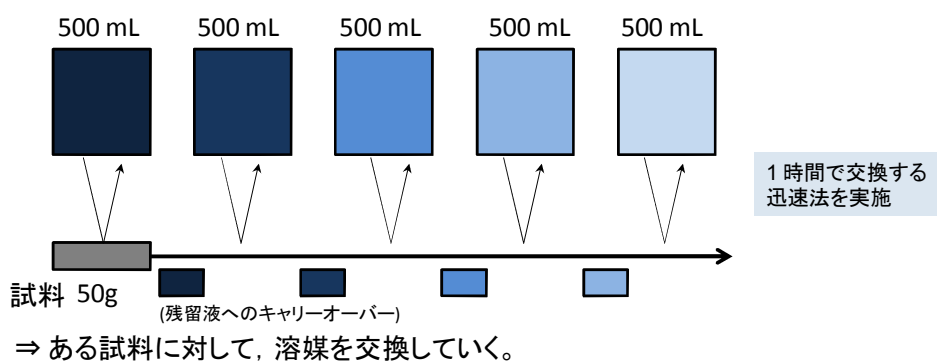


図 4.2 シリアルバッチ試験の手順の概要

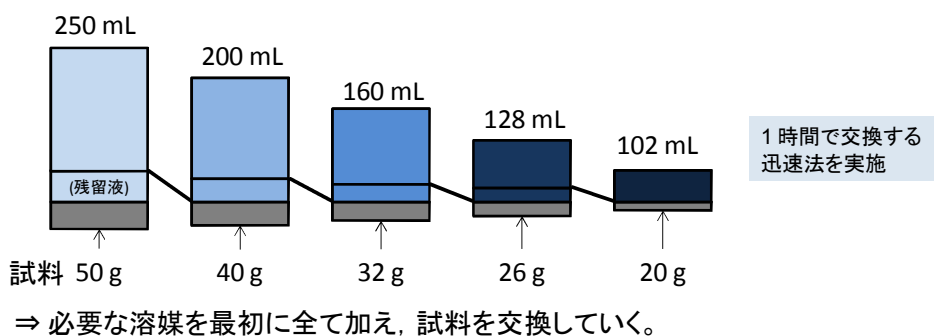


図 4.3 累積バッチ試験の手順の概要

4.3 試験結果

4.3.1 JIS K0058-1 有姿攪拌試験結果

試験の結果、Cs134 と Cs137 は含有量、溶出濃度ともに Cs137 がやや高く、この傾向は試験間で大きな違いは見られませんでした。このことから、以下では Cs134 と Cs137 を単純合計した値に基づいて結果を述べたいと思います。

(1) 一般廃棄物焼却灰等 (表 4.2)

焼却主灰中の含有量は 97.6～6800 Bq/kg と非常に幅広い値でした。このうち、主灰 B～E は溶出濃度が低く、検出限界以下でしたが、主灰 M は 85 Bq/L の溶出濃度が検出されました。溶出率を計算すると、主灰 M は 5.6% でした。主灰 B は検出限界値を用いて計算すると、8.2% 未満になりました。主灰 C～E は含有量と溶出濃度の両方が低いため、溶出率として可能性のある上限値は比較的高い値となっています。焼却飛灰は、含有量は 2400～32400 Bq/kg と幅広いのですが、含有量にほぼ比例した溶出濃度が得られており、溶出率は 64.1～89.1% という高い値でまとまっていました。飛灰処理物とは、焼却飛灰にセメントを添加したもので、処理物 B は成形固化体、他は最大径が数 10 mm 以下の粉体～団粒の混合物です。どの処理物も、含有量の値が処理前の焼却飛灰よりもやや低いのは、セメント等の混合物や加湿調整に用いた水分によって元に占める焼却飛灰の割合が低下したためと思われる。溶出率は処理物 B を除いて 66.4～88.1% で、焼却飛灰と飛灰処理物に差異はほとんど見られませんでした。なお、処理物 B について 30 mm 以下、ならびに 2 mm 以下に粉砕して JIS K0058-1 有姿攪拌試験を適用した結果、溶出率は 77.2～79.1% であったことから、成形固化体とすることで溶出を抑制できる可能性が示唆されました。熔融スラグは含有量、溶出濃度ともに低い結果となりました。

(2) 下水汚泥焼却灰等 (表 4.3)

下水汚泥焼却灰、同・混練物、下水汚泥熔融スラグ、ばいじん（下水汚泥熔融飛灰）については、含有量は 4400～35000 Bq/kg と大きく異なるものの、溶出濃度は低く、また、溶出率は 3.4% 未満でした。特に、検出された下水汚泥焼却灰 1 試料とばいじん 1 試料はそれぞれ 0.9%、0.8% という非常に低い値でした。

(3) 浄水発生土 (表 4.4)

浄水発生土は 3 施設から採取した試料を対象としました。含有量は 6130～100800 Bq/kg と高濃度でしたが、溶出濃度はいずれも検出限界（約 16 Bq/L）未満で、溶出率は 2.6% 未満でした。

(4) 土壌 (表 4.5)

採取した土壌 2 試料の含有量は約 14000～17000 Bq/kg であったのに対して、溶出濃度は検出限界（約 17 Bq/L）未満であり、溶出率は 1.2% 未満という低い結果でした。

(5) 災害廃棄物 (表 4.6)

2011 年 7 月に採取した試料では、大谷石の含有量が 30600 Bq/kg で最も高く、セメントブロック、スレート瓦、木材、トタン、塩化ビニール管は 6460～13850 Bq/kg という値でした。

一方、溶出濃度は含有量の大小にかかわらず、いずれも検出限界（約 16～19 Bq/L）未満であり、溶出率は 2.8%未満でした。

(6) 産業廃棄物の安定品目等とその再生品（表 4.7）

2012 年 1 月に採取した産業廃棄物の安定品目^b等の試料では、放射性 Cs 含有量はほとんどが 1000 Bq/kg 以下でした。また、溶出濃度はいずれも検出限界（約 15～19 Bq/L）未満でした。

以上を総括したものを図 4.4 に示します。一般廃棄物焼却飛灰はセメントによる固化処理の有無によらず、溶出率は 64～89%であることがわかりました。そのため、含有量が高い場合は高濃度で溶出する可能性が高いと考えられます（ただし成形固化体とし、これを破碎しない場合の溶出抑制効果は期待できる結果が得られました）。一般廃棄物焼却主灰は、溶出濃度は低く、溶出率は確認できたもので 5.6%という結果でした。一方、下水汚泥焼却灰等、浄水発生土、土壌、災害廃棄物、及び産業廃棄物の安定品目等は、含有量が高いものでも溶出液にはほとんど検出されず、溶出率は非常に低い傾向にあることがわかりました。

^b 産業廃棄物の中でコンクリートガラやアスファルトコンクリートガラ、金属など汚水を発生させない安定なものとして安定型処分場に埋立可能なものをいう

表 4.2 一般廃棄物焼却灰等の試験結果

(記号 A~F 及び M は採取施設。合計値は Cs134 と Cs137 を単純合計した値。

値に“<”を付した数値は検出限界以下。)

		放射性 Cs 含有量 (Bq/kg-wet)				JIS K0058-1 有姿攪拌試験							
						放射性 Cs 溶出濃度 (Bq/L)			放射性 Cs 溶出率 (%)			pH	EC (mS/m)
		Cs134	Cs137	合計	含水率	Cs134	Cs137	合計	Cs134	Cs137	合計		
一般廃棄物 焼却主灰	B	1150	1300	2450	27.7	<10.0	<10.0	<20.0	<8.7	<7.7	<8.2	12.0	401
	C	167	204	371	25	<5.7	<8.1	<13.7	<33.8	<39.6	<37.0	11.9	385
	D	153	191	344	40.5	<6.6	<8.5	<15.0	<42.9	<44.3	<43.7	12.5	802
	E	97.6	114	212	24.2	<5.7	<7.8	<13.5	<58.8	<68.3	<63.8	11.9	349
	M	6800	8400	15200	<0.1	38.6	46.1	84.7	5.7	5.5	5.6	12.5	976
一般廃棄物 焼却飛灰	A*	4320	5820	10140	<0.1	420	483	903	97.2	83.0	89.1	11.4	2510
	B	13900	18500	32400	3	1270	1490	2760	91.4	80.5	85.2	12.2	3830
	C	1570	1910	3480	<0.1	99.9	123	223	63.6	64.4	64.1	12.3	3850
	D	4980	6020	11000	<0.1	393	482	875	78.9	80.1	79.5	12.2	6620
	E	1070	1330	2400	0.1	88.6	112	201	82.8	84.2	83.8	12.1	5570
一般廃棄物 焼却飛灰 処理物	A*	3590	4580	8170	17.1	321	384	705	89.4	83.8	86.3	10.2	1780
	B*	9830	10800	20600	9.2	130	140	270	13.2	13.0	13.1	12.4	3270
	C	680	837	1520	15.5	48.7	52.6	101	71.6	62.8	66.4	12.5	2050
	D	3390	4120	7510	19	299	363	662	88.2	88.1	88.1	12.1	4700
	E	666	850	1520	24.1	45.9	55.6	102	68.9	65.4	67.1	11.8	2600
一般廃棄物 溶融スラグ	F	130	150	280	6.7	<6.7	<7.9	<14.6	<51.5	<52.3	<52.0	8.2	3.9

* A施設のみ流動床炉、他はストーカ炉、B施設の飛灰処理物は成型固化体

(出典:環境省第5回災害廃棄物安全評価検討会参考資料 3-1)

表 4.3 下水汚泥焼却灰等の試験結果

(記号 G、H は採取施設。合計値は Cs134 と Cs137 を単純合計した値。

値に“<”を付した数値は検出限界以下。)

		放射性 Cs 含有量 (Bq/kg-wet)				JIS K0058-1 有姿攪拌試験							
						放射性 Cs 溶出濃度 (Bq/L)			放射性 Cs 溶出率 (%)			pH	EC (mS/m)
		Cs134	Cs137	合計	含水率	Cs134	Cs137	合計	Cs134	Cs137	合計		
下水汚泥 焼却灰	G	16000	19000	35000	0.3	14	16	30	0.9	0.8	0.9	6.9	164
	H	3300	3900	7200	0.3	<7.2	<7.3	<14.5	<2.2	<1.9	<2.0	6.8	194
下水汚泥焼 却灰混練物	H	2000	2400	4400	30	<7.1	<8.0	<15.1	<3.6	<3.3	<3.4	9.9	125
下水汚泥 溶融スラグ	G	11000	13000	24000	8.4	<7.2	<7.5	<14.7	<0.7	<0.6	<0.6	7.5	0.8
ばいじん(溶 融飛灰)	G	16000	19000	35000	20.8	17	12	29	1.1	0.6	0.8	7.9	287

(出典:環境省第5回災害廃棄物安全評価検討会参考資料 3-1)

表 4.4 浄水発生土の試験結果

(記号 I、 J、 K は採取施設。合計値は Cs134 と Cs137 を単純合計した値。

値に“<”を付した数値は検出限界以下。)

		放射性 Cs 含有量 (Bq/kg-wet)				JIS K0058-1 有姿攪拌試験							
						放射性 Cs 溶出濃度 (Bq/L)			放射性 Cs 溶出率 (%)			pH	EC (mS/m)
		Cs134	Cs137	合計	含水率	Cs134	Cs137	合計	Cs134	Cs137	合計		
浄水発生土	I	6310	7510	13820	59.4	<8.3	<7.9	<16.2	<1.3	<1.1	<1.2	7.4	6.6
	J	2780	3350	6130	60.2	<6.6	<9.4	<16.0	<2.4	<2.8	<2.6	7.1	45.4
	K	45900	54900	100800	66.2	<8.1	<8.3	<16.4	<0.2	<0.2	<0.2	7.1	7.4

表 4.5 土壌の試験結果

(合計値は Cs134 と Cs137 を単純合計した値。値に“<”を付した数値は検出限界以下。)

		放射性 Cs 含有量 (Bq/kg-wet)				JIS K0058-1 有姿攪拌試験							
						放射性 Cs 溶出濃度 (Bq/L)			放射性 Cs 溶出率 (%)			pH	EC (mS/m)
		Cs134	Cs137	合計	含水率	Cs134	Cs137	合計	Cs134	Cs137	合計		
土壌	N	7430	9340	16770	29.8	<8.80	<8.38	<17.2	<1.2	<0.9	<1.0	5.8	1.6
	O	6240	8010	14250	13.0	<8.51	<8.38	<16.9	<1.4	<1.0	<1.2	6.9	1.9

表 4.6 災害廃棄物の試験結果(2011年7月1日採取)

(合計値はCs134とCs137を単純合計した値。値に“<”を付した数値は検出限界以下。)

	放射性Cs含有量 (Bq/kg-wet)				JIS K0058-1 有姿攪拌試験							
					放射性Cs溶出濃度 (Bq/L)			放射性Cs溶出率 (%)			pH	EC (mS/m)
	Cs134	Cs137	合計	含水率	Cs134	Cs137	合計	Cs134	Cs137	合計		
大谷石	14400	16200	30600	6	<8.8	<9.0	<17.7	<0.6	<0.6	<0.6	7.4	1.8
セメントブロック	2990	3470	6460	3.6	<8.2	<9.8	<18.0	<2.7	<2.8	<2.8	9.5	4.7
スレート瓦	3000	3550	6550	1.2	<8.8	<7.9	<16.7	<2.9	<2.2	<2.5	8.3	5.3
木材	3480	4070	7550	9.1	<8.6	<8.4	<17.0	<2.5	<2.1	<2.2	6.7	1.7
トタン	4510	5020	9530	0	<8.3	<10.5	<18.8	<1.8	<2.1	<2.0	7.3	1.8
石膏ボード	120	136	256	18.2	<8.1	<7.8	<15.9	<67.7	<57.3	<62.1	7.2	227
瓦	597	672	1269	1.6	<8.2	<8.3	<16.5	<13.7	<12.3	<13.0	7.5	1
塩化ビニール管	6560	7290	13850	0.5	<9.4	<9.1	<18.5	<1.4	<1.2	<1.3	7.3	2.6

表 4.7 安定品目の産業廃棄物とその再生品の試験結果(2012年1月11日採取)

(合計値はCs134とCs137を単純合計した値。値に“<”を付した数値は検出限界以下。カッコ内の数値は検出下限濃度未満の生データで、有効数字1桁で表示)

	放射性Cs含有量 (Bq/kg-wet)				JIS K0058-1 有姿攪拌試験					
					放射性Cs溶出濃度 (Bq/L)			pH	EC (mS/m)	
	Cs134	Cs137	合計	含水率	Cs134	Cs137	合計			
混廃フルイ下	525	687	1212	18.6	<9.2 (0)	<7.5 (0.5)	<16.7	7.3	220	
混廃可燃物	627	979	1606	15.5	<10.2 (0)	<8.0 (1)	<18.2	6.6	260	
廃プラ(安定型)	1880	2480	4360	2.6	<8.4 (0)	<8.0 (4)	<16.4	7.8	69.3	
通常アスコン	214	280	494	1.0	<9.8 (0)	<7.5 (0)	<17.3	7.1	1.6	
透水性アスコン	894	1160	2054	1.6	<8.4 (0)	<9.6 (0)	<18.0	7.4	1.9	
出荷アスコン	17.6	19.4	37.0	1.0	<9.3 (0)	<8.9 (0)	<18.2	9.0	3.0	
コンガラ	238	317	555	4.0	<10.1 (0)	<8.9 (0)	<19.0	8.9	8.4	
再生路盤材	354	462	816	8.2	<8.4 (0.9)	<9.3 (0)	<17.7	10.4	10.1	
再生路盤材	314	400	714	7.0	<6.9 (2)	<8.4 (0.5)	<15.3	11.1	25.3	
アスコン骨材 (RC-13)	191	253	444	1.7	<9.6 (0)	<8.5 (0)	<18.1	8.9	4.5	
再生砕石	161	241	402	8.5	<8.4 (0)	<8.9 (0)	<17.3	10.8	17.8	
木材チップ(建材)	378	583	961	13.7	<7.8 (7)	<6.8 (7)	<14.6	6.6	26.3	
廃瓦	123	148	271	5.7	<7.8 (0)	<9.3 (0)	<17.1	6.5	0.3	

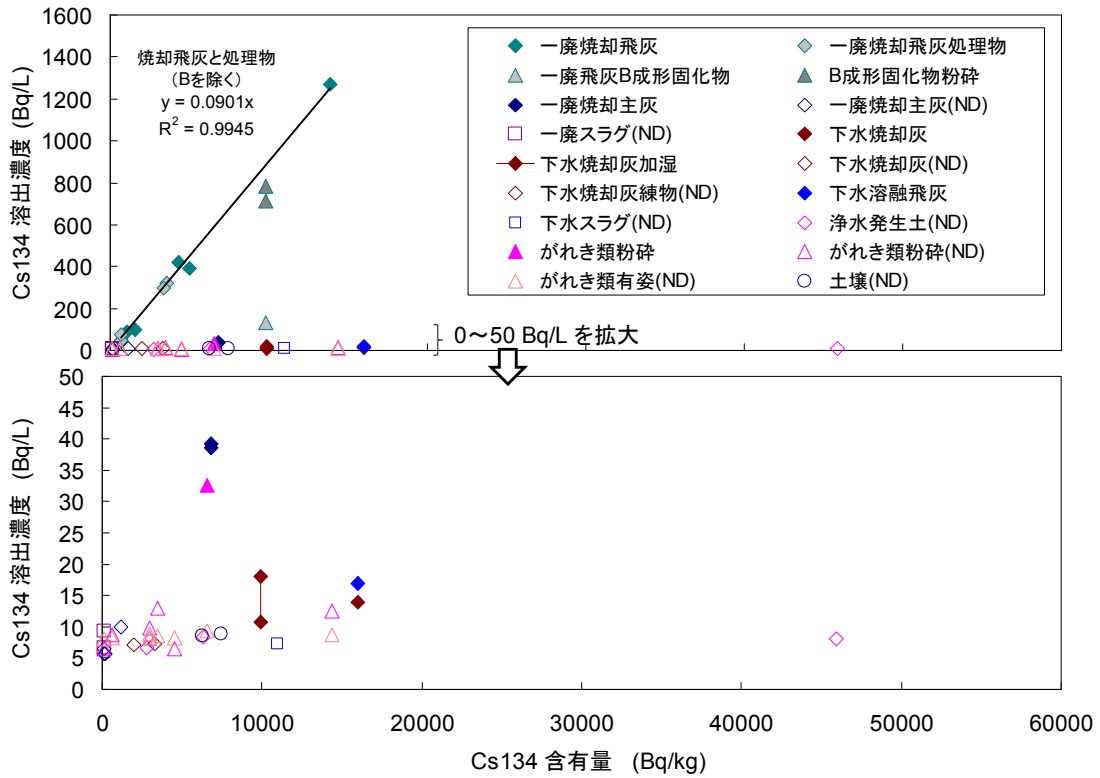


図 4.4 JIS K0058-1 有姿攪拌試験結果 (1) Cs134

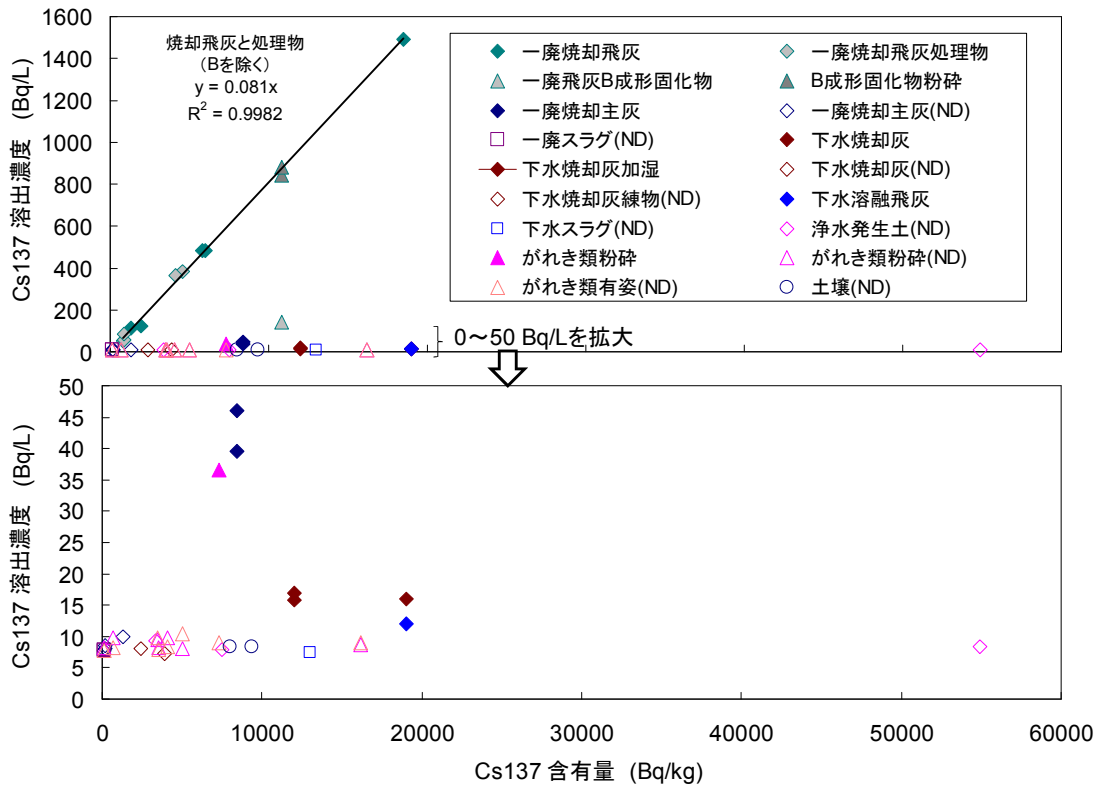


図 4.4 JIS K0058-1 有姿攪拌試験結果 (2) Cs137

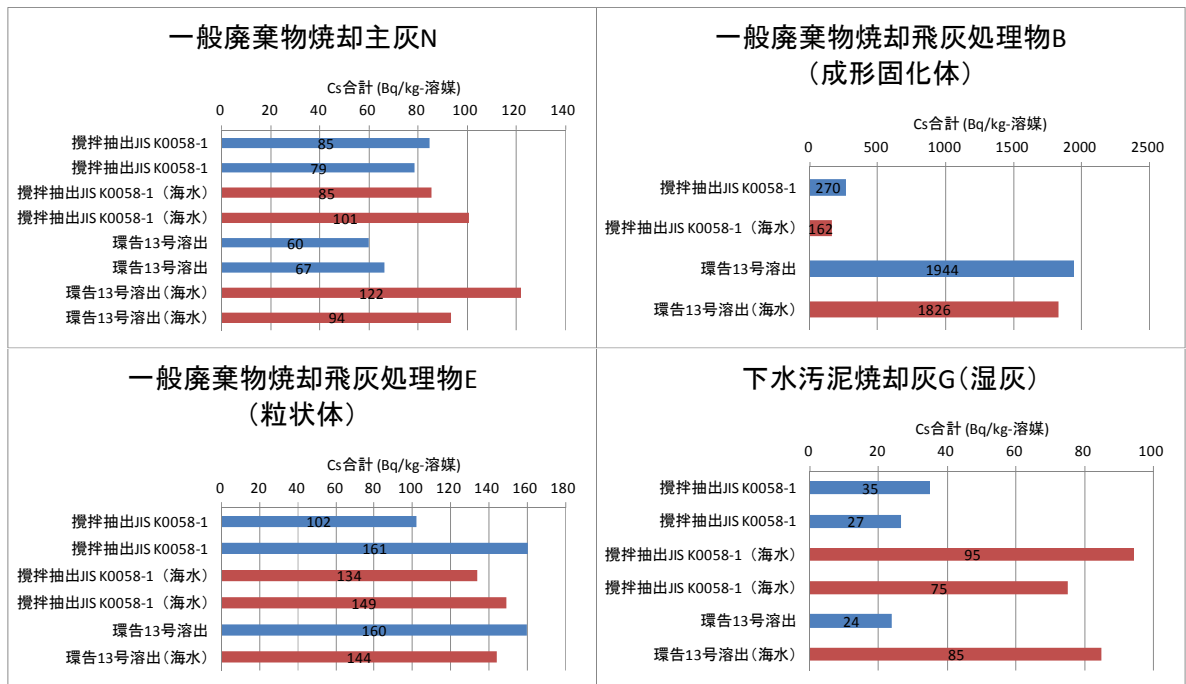


図 4.5 純水と人工海水の結果比較

4.3.2 海水溶媒の影響ならびに試験方法の影響

図 4.5 に純水と人工海水の結果を比較したものを示します。結果は、試料の種類によって異なるものでしたが、1 試料のみの結果なので、同様の結果が得られるかどうか検討を続ける必要があると思われます。今回得られた結果からは、一般廃棄物焼却主灰 N と一般廃棄物焼却飛灰処理物 E (粒状体) は、人工海水による明確な影響は見られませんでした (試験は 2 回ずつ行っています)。一般廃棄物焼却飛灰処理物 B (成形固化体) についても同様でした。下水汚泥焼却灰 G (湿灰) は、人工海水の方が溶出濃度が 3 倍程度高くなる傾向が見られ、この傾向は環告 13 号でも観察されました。環告 13 号では一般廃棄物焼却主灰 N もやや溶出濃度が増加する傾向が見られました。

4.3.3 逐次抽出試験結果

放射性 Cs の各抽出画分の割合は、表 4.8 と図 4.6 に示すように、試料によって大きく異なりました。まず、一般廃棄物焼却主灰 M は、F6 残留物態が 80%程度を占めており、F2 イオン交換態と F4 酸化物態が 5~8%、F1 水溶性画分と F4 炭酸塩態は 3%程度未満であり、非常に少ないことがわかりました。次に、一般廃棄物焼却飛灰 C は、F1 水溶性画分が非常に多く、次に F2 イオン交換態が多いことがわかりました。F3、F4、F6 (Cs134 のみ) は検出限界以下でした。F6 残留物態は Cs137 で検出されました。そこで、図 4.6 のように検出限界値の 1/2 を採用しない場合について Cs137 の、F1、F2、F6 の割合を計算すると、それぞれ 74.5%、13.0%、12.5%になります。下水汚泥焼却灰 G は、F6 残留物態が 70%近くを占

め、F4 酸化物態も約 23%を占めることがわかりました。浄水発生度 I、土壌 N および土壌 O は、残留物態が 90%前後を占めることがわかりました。

表 4.8 逐次抽出試験結果

(合計値は Cs134 と Cs137 を単純合計した値で、単位は Bq/kg。値に“<”を付した数値は検出限界以下。)

	一廃焼却 主灰 M		一廃焼却 飛灰 C		下水汚泥 焼却灰 G		浄水発生土 I		森林土壌 N		公園土壌 O	
	Cs134	Cs137	Cs134	Cs137	Cs134	Cs137	Cs134	Cs137	Cs134	Cs137	Cs134	Cs137
F1 水溶性画分	2.9	3.3	66.6	67.7	1.4	2.1	<0.3	<0.3	<0.6	<0.6	<0.8	<0.6
F2 イオン交換態	8.7	8.3	14.3	11.9	5.0	4.9	1.8	2.1	4.7	4.9	5.0	3.9
F3 炭酸塩態	<1.7	<0.9	<4.2	<4.8	2.2	2.3	<0.5	<0.3	<0.6	<0.4	<0.7	<0.8
F4 酸化物態	6.9	5.6	<4.3	<4.3	22.5	22.8	3.4	3.5	<0.6	<0.5	4.5	4.8
F5 有機物硫化物態	-	-	-	-	-	-	2.7	2.9	1.4	1.5	3.0	3.9
F6 残留物態	79.7	81.9	<10.6	11.4	68.9	68.0	91.3	90.9	92.0	92.1	86.1	86.0
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

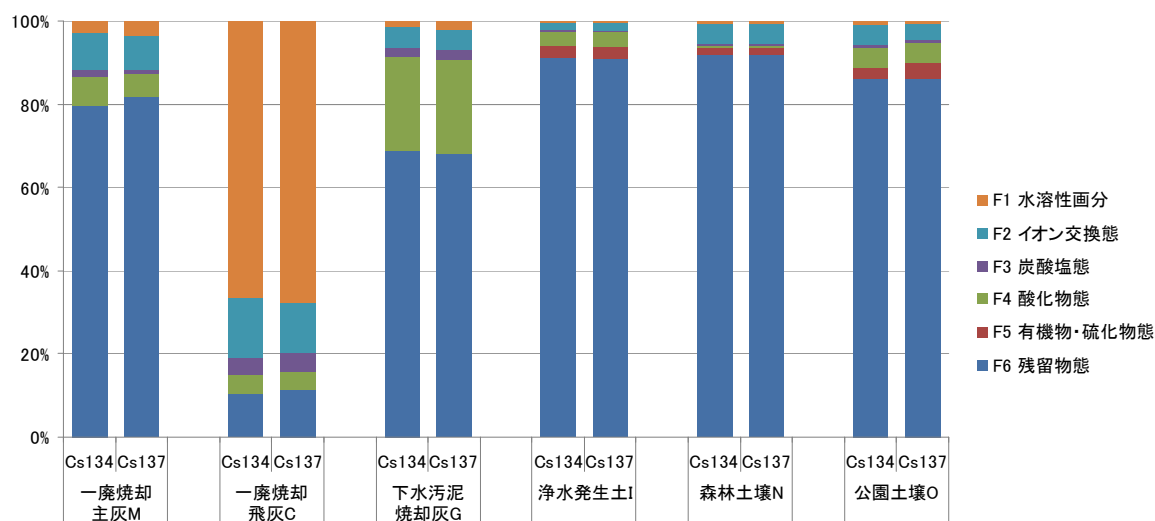


図 4.6 逐次抽出試験結果

(検出限界以下の画分は検出限界値の 1/2 の値を仮に採用した)

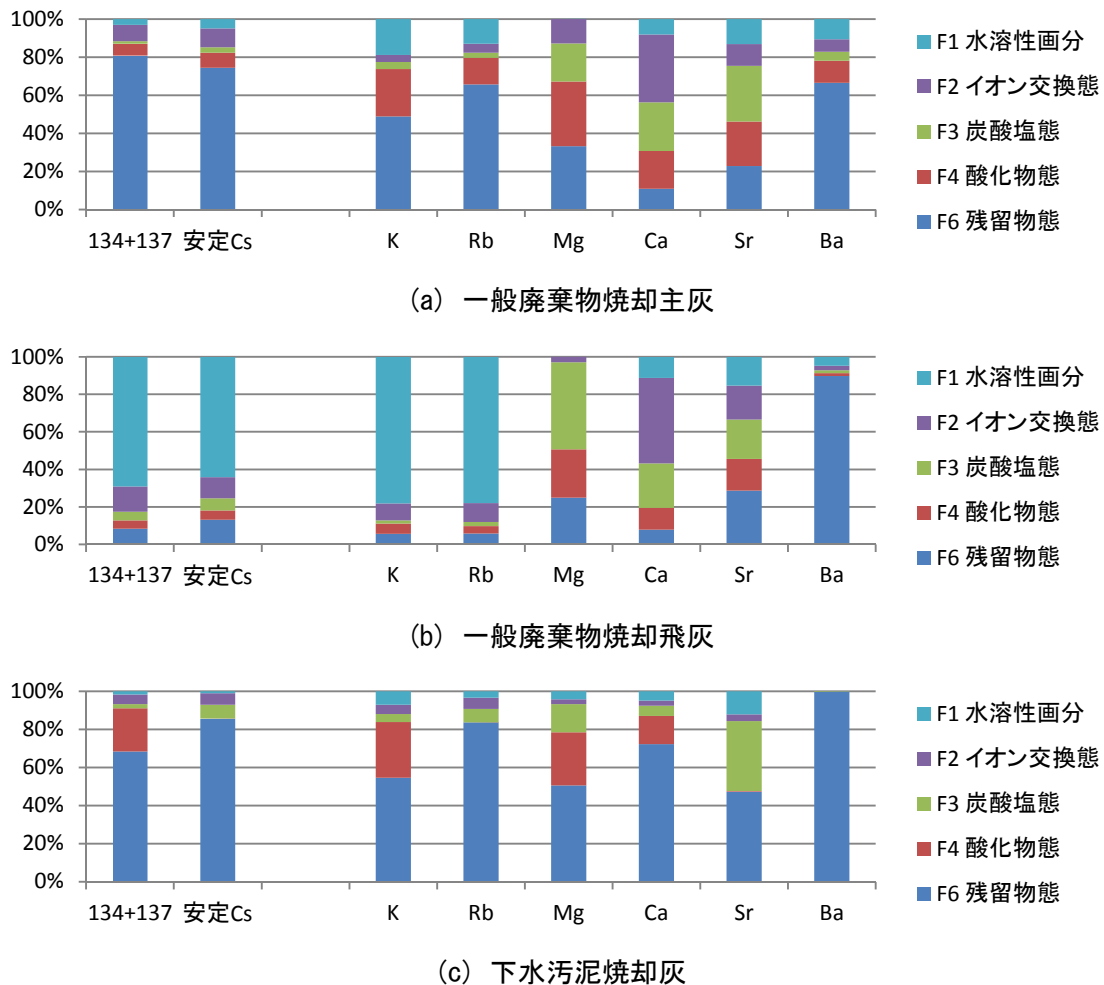


図 4.7 逐次抽出試験における Cs と他のアルカリ金属・アルカリ土類金属との比較結果

(検出限界以下の画分は検出限界値の 1/2 の値を仮に採用した)

図 4.7 に、放射性 Cs と安定 Cs との比較、ならびに他のアルカリ金属・アルカリ土類金属との比較の結果を示します。この図から、放射性 Cs と安定 Cs の抽出傾向はほとんど同じであることがわかります（下水汚泥焼却灰の F4 酸化物態の安定 Cs の割合がほぼゼロである点は再確認中です）。アルカリ金属のうち、Cs よりも原子量の小さい K、Rb と Cs とを比較すると、大まかな傾向は試料の種類ごとに類似していますが、例えば一般廃棄物焼却主灰について、水溶性画分の割合は $K > Rb > Cs$ であることがわかります。アルカリ土類金属については、Mg が F1 水溶性画分が極端に小さいのは水溶液がアルカリ性のために溶解できなかったと考えられますが、Ca、Sr、Ba の順に F6 残留物態が増え、F1 水溶性画分と F2 イオン交換態の割合が減少する傾向が見られました（ただし下水汚泥焼却灰はやや傾向が異なるようです）。

4.3.4 迅速シリアルバッチ試験結果

結果を表 4.9 及び図 4.8 に示します。一般廃棄物焼却主灰は上述までの結果と同様に検出限界以下でした。焼却飛灰処理物は初期に濃度が最も高く、洗い出し操作によって次第に速やかに低下することが確認されました。また、5回の溶出量の累積値は JIS K0058-1 有姿攪拌試験とほぼ一致し、78%になりました。

表 4.9 迅速シリアルバッチ試験結果

		Cs134	Cs137	合計値	pH	EC mS/m
		Bq/L	Bq/L	Bq/L		
一般廃棄物 焼却主灰	JIS 攪拌試験	<10	<10	-	12.0	401
	1 回目	<7	<7	-	11.7	235
	2 回目	<7	<8	-	11.3	80.8
	3 回目	<8	<8	-	11.2	60.0
	4 回目	<7	<8	-	11.2	58.7
	5 回目	<7	<8	-	11.0	47.1
一般廃棄物 焼却飛灰 処理物 (0.5-30mm)	JIS 攪拌試験*	712	881	1590	12.4	3240
	1 回目	443	524	967	12.1	1850
	2 回目	140	175	315	11.9	738
	3 回目	88.1	108	196	11.8	495
	4 回目	46.2	68.2	114	11.7	339
	5 回目	30.7	51.8	82.5	11.6	271

*1 試験粒度 (5-30 mm) による溶出試験 (JIS K 0058 準拠) の結果

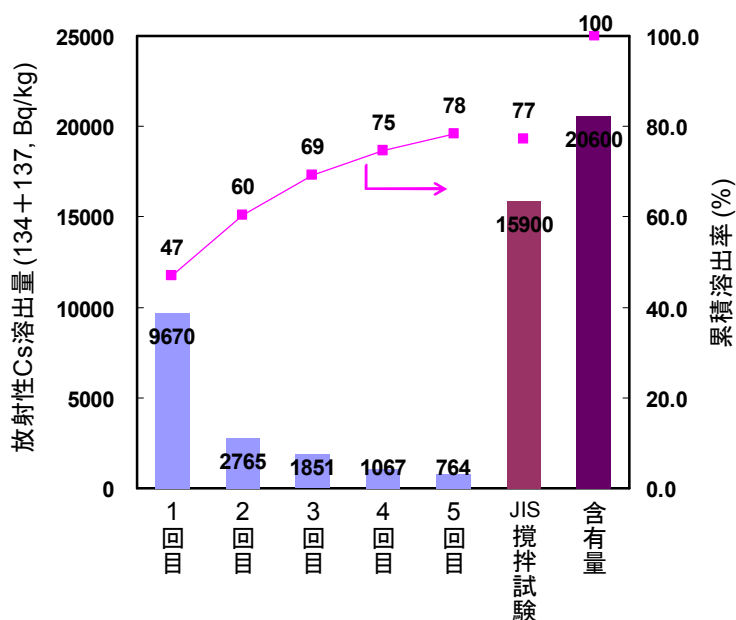


図 4.8 迅速シリアルバッチ試験結果

4.3.5 迅速累積バッチ試験結果

結果を表 4.10 及び図 4.9 に示します。一般廃棄物焼却主灰は、5 回目溶出液の Cs137 を除いて全て検出限界未満でした（5 回目溶出液の Cs137 は、試料投入量が 5 g と少なく、粒子が小さかったことが影響した可能性があります）。焼却飛灰処理物の溶出液濃度は次第に増加しましたが、各画分の溶出率は 3 回目から 5 回目にかけて減少する傾向が見られました。

表 4.10 迅速累積バッチ試験結果

		Cs134	Cs137	合計値	pH	EC mS/m
		Bq/L	Bq/L	Bq/L		
一般廃棄物 焼却主灰	JIS 攪拌試験	<10	<10	-	12.0	401
	1 回目	<11	<12	-	11.9	413
	2 回目	<11	<12	-	12.1	718
	3 回目	<11	<11	-	12.2	969
	4 回目	<11	<10	-	12.3	1190
	5 回目	<19	23 ^{*2}	23 ^{*2}	12.3	1250
一般廃棄物 焼却飛灰 処理物 (0.5-30mm)	JIS 攪拌試験 ^{*1}	712	881	1590	12.4	3240
	1 回目	711	881	1590	12.2	2860
	2 回目	1420	1840	3260	12.2	5500
	3 回目	2170	2840	5010	12.2	7500
	4 回目	2800	3420	6220	12.2	9360
	5 回目	3270	3990	7260	12.2	10900

*1 試験粒度 (5-30 mm) による溶出試験 (JIS K 0058 準拠) の結果

*2 試料投入量が少なかったため他の画分より細かい粒度を採取した可能性がある

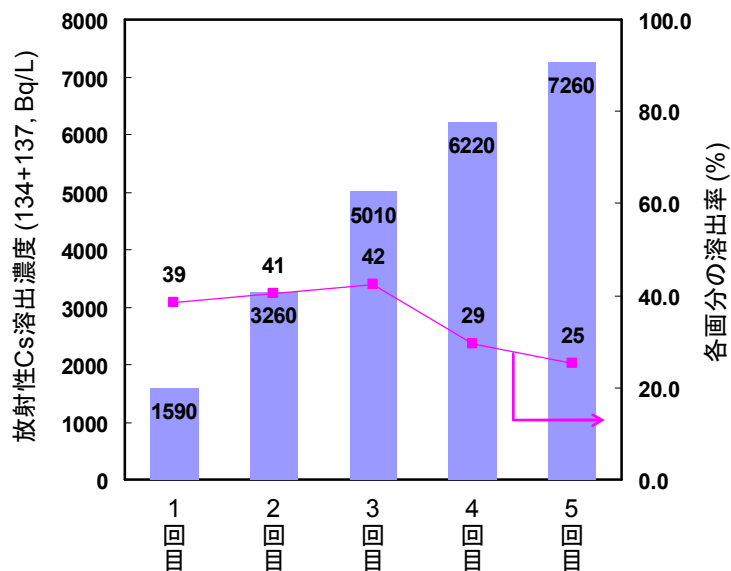


図 4.9 迅速累積バッチ試験結果

4.4 考察

対象とした試料中の放射性 Cs 含有量は、数百から数万 Bq/kg まで、試料の種類によらず幅広いものでした。一方で、JIS K0058-1 有姿攪拌試験における溶出濃度は、一般廃棄物焼却飛灰(5 試料)とその処理物(5 試料)が 100 Bq/L 以上(平均 990 Bq/L、標準偏差 1040 Bq/L)であったのに対して、他の試料では、一般廃棄物焼却主灰(1 試料)のみが 84 Bq/L であった他は、全て 30 Bq/L 未満という値でした(一般廃棄物焼却主灰(4 試料)、一般廃棄物溶融スラグ(1 試料)、下水汚泥焼却灰(2 試料)、ばいじん(下水汚泥溶融飛灰)(1 試料)、下水汚泥溶融スラグ(1 試料)、浄水発生土(3 試料)、災害廃棄物(大谷石、セメントブロック、スレート瓦、木材、トタン、石膏ボード、瓦、塩化ビニール管の各 1 試料)、土壌(2 試料))。

そこで、含有量(Bq/kg)に対する溶出量(溶出濃度から試料重量当りに換算したもの)の割合、すなわち溶出率を計算したところ、一般廃棄物焼却飛灰(5 試料)の溶出率は 64~89%の範囲にありました。一方、一般廃棄物焼却主灰の溶出率は、確認できたもので 5.6%で、その他の試料も溶出率は数%未満で焼却飛灰よりもずっと低いことがわかりました。

このように、放射性 Cs の含有量は個々の廃棄物等ごとに大きく異なるので、まず測定してそのレベルを確認し、放射性 Cs の含有量が高い廃棄物については、放射線を直接受けないように適切に隔離することが必要です。次に、放射性 Cs の溶出特性は廃棄物等の種類ごとに異なることから、それぞれの特性に応じて対策をとる必要があると思われます。

まず、溶出特性の高い一般廃棄物焼却飛灰については、雨水や地下水との接触により放射性 Cs が速やかに溶出する可能性が高いことから、浸出水処理において十分な除去が達成できない限りにおいて、雨水等から十分に隔離保管することが必要です。なお、焼却飛灰は重金属溶出抑制の面からセメント固化等(粒径数 mm 程度以下に団粒化する場合が多い)が義務化されていますが、JIS K0058-1 有姿攪拌試験の結果では、セメントを練り混ぜて成形固化物したものの溶出率が 13.1%であり、団粒化したものよりも低いことから、成形固化が溶出抑制に有効である可能性が示唆されました。ただし、1 試料のみの結果であるため、試料数を増やして一般性を確認することが必要です。逐次抽出試験の結果、焼却飛灰には水溶性画分(一般には、塩化物等と推測されます)やイオン交換態(他の陽イオンを含む水溶液と接触した場合、陽イオンの種類や濃度の組合せによっては固相から置換して溶出する場合がある)が非常に多いことがわかりました。また、シリアルバッチ試験と累積バッチ試験の結果から、焼却飛灰が水と接触すると初期に高濃度で溶出し、また、その水がさらに下方に移動するなどしてさらに飛灰と接触すると、より高濃度となる可能性が示唆されました。これらの結果から、焼却飛灰を埋立処分する際、雨水等からの隔離保管が必須であり、また、もし万が一、水と接触しても下層には放射性 Cs を吸着させる材料の敷設が必要であると考えられます。

放射性 Cs の含有量が比較的高いにもかかわらず溶出特性の低い廃棄物等については、もし雨水等に接触しても直ちに高濃度で溶出する危険性は低いと考えられます。逐次抽出試

験を適用した一般廃棄物焼却主灰と下水汚泥焼却灰については、酸化物態及び残留物態とされる画分が 86～91%を占めることがわかりました。ただし、埋立層を浸透流下することでの濃度上昇の可能性については検討を行っておく必要があります。また、一般には、アルカリ金属は埋立初期に最も高濃度になりますが、その後、長期的にごく低濃度で溶出が継続する可能性についても検討を行うとともに、実際の工法でも土壌吸着層敷設等の必要な溶出抑制策をとることが必要と思われる。ただし、あまりに過剰な安全策とせず、必要十分な対応策とすべきであると思われる。

参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS K0058-1: 2005 スラグ類の化学物質試験方法 第 1 部 溶出量試験方法
- 2) 高岡昌輝ほか, 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, 685, VII-20, 79-90, 2001

5. 放射性セシウムの土壌等への吸着特性

5.1 はじめに

福島第一原発事故後に発生した一般廃棄物の焼却灰には、放射性セシウムが含まれています。このような焼却灰からは放射性セシウムの溶出が懸念されるので、安全・安心な埋立処分のためには、(1) 土壌等の吸着層を設置、(2) 埋立場所を制限し降雨接触面積を減らす、(3) 降雨を遮断する、(4) 放射性セシウムの溶出を抑制させるといった工夫が必要です。

焼却灰の下に土壌を敷設した場合、焼却灰から溶出した放射性セシウムは土壌層に吸着し、その移動速度は遅延します。放射性セシウムには時間の経過とともに自身の濃度が減少する自然減衰性をもつので、土壌吸着による移動速度の遅延は濃度低下につながります。ゆえに埋立処分では、溶出する放射性セシウムを所定濃度まで自然減衰できるような土壌吸着層の設計が重要であり、放射性セシウムの土壌等への吸着性を知る必要があります。

放射性セシウムの土壌吸着性が著しく高いことは、チェルノブイリ原発事故後の土壌調査結果 (Petryaev et al. (1993)) や数多くの吸着実験 (井上と森澤(1976)) から明らかにされていますが、その一方で、環境中の pH や共存イオンにより吸着性は大きく変化します (日本原子力学会(2006); 福井と桂山(1976))。埋立地の環境条件を考慮した上での性能評価が重要になります。特に、焼却灰の直下に敷設される土壌は、焼却灰から溶出する高濃度のアルカリと電解質に曝されるので、このような条件下で放射性セシウムがどの程度吸着するのかは未解明であり、その実験評価は急務です。ここでは、福島第一原発事故後の焼却施設から採取した飛灰を用いて、その溶出液中の放射性セシウムに対して、土壌等の吸着量および分配係数を評価した例を紹介します。

5.2 各種土壌等の吸着能力の違い

5.2.1 実験方法

(a) 使用材料

東日本にある焼却施設から固化処理前の飛灰を採取し、液固比 10、6 時間 120 rpm 水平振とうの条件で溶出液を作製しました。その後、その溶出液に蒸留水や少量の塩酸を追加し、条件を整えたものを吸着実験の供与液として用いました。その濃度を表 5.1 に示します。

吸着実験に用いた試料は、(1) 蒸留水で洗浄した珪砂 5 号、(2) 茨城真砂土、(3) 埼玉土壌、(4) ベントナイト、(5) 粉末ゼオライト、(6) 顆粒ゼオライトです (写真 5.1)。これら吸着材の初期吸着イオン量および陽イオン交換容量を表 5.2 に整理します。また吸着材の放射性セシウム含有量は、いずれも検出限界以下でした。

(b) 実験手順

所定量の吸着材を 500 mL 容のポリスチレン容器に入れ、作製した供与液 200 mL を加えました。その後、1 日間の 120 rpm 水平振とうを行った後、容器内に入れた供与液の濃度を測定しました (写真 5.2)。吸着前後での濃度変化から次式により吸着量を算出しました。

$$S = (c_0 - c_{eq}) \frac{V}{m} + S_0 \quad (5.1)$$

S: 吸着量 (Bq/kg または mg/kg)、 c_0 : 初期濃度 (Bq/L または mg/L)、 c_{eq} : 平衡濃度 (Bq/L または mg/L)、 S_0 : 吸着材の初期吸着量 (Bq/kg または mg/kg)、V: 供与液の液量 (= 0.2 L)、

m：投入した吸着材の乾燥質量（kg）を表わします。また投入量は、試料の吸着性を考慮して珪砂・まさ土・埼玉土壌の場合で 5-25 g、ベントナイト・ゼオライトの場合で 0.1-10 g とし、各試料で 3 水準の投入量で実験を行いました。

なお一般的な吸着試験では、試料量を一定にし供与液の濃度レベルを希釈等で変化させて吸着等温線を描きその傾きから分配係数を算出しますが、本検討では、供与液の条件は一定として、吸着材の投入量を変化させる方法を採用しました。飛灰溶出液を供与液とする必要があり、供与液の希釈は放射性セシウムのみならず共存イオン濃度の低下にもつながり吸着材に作用する共存イオンの影響を小さく見積る恐れがあるためです。

表 5.1 飛灰から得た吸着試験用供与液の濃度と組成

	単位	pH12 供与液	pH7 供与液
pH		12.1	6.9*
導電率	mS/m	2,100	1,920
合計 Cs 濃度	Bq/L	763	786
¹³⁴ Cs 濃度	Bq/L	356	388
¹³⁷ Cs 濃度	Bq/L	407	398
Na 濃度	mg/L	1,520	1,510
K 濃度	mg/L	2,750	2,730
Mg 濃度	mg/L	< 0.5	< 0.5
Ca 濃度	mg/L	1,250	1,240
安定 Cs 濃度	mg/L	0.15	0.15

* pH12 の供与液に塩酸を加えて調整した



写真 5.1 吸着試験に用いた試料

表 5.2 吸着試験に用いた試料の初期イオン量と陽イオン交換容量 (NH₄/K 置換法)

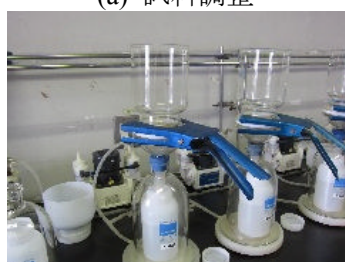
	Na (mg/kg)	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	CEC (cmol/kg)
珪砂 5 号	21	322	58	43	0.7
茨城真砂土	78	1,030	73	105	4.1
埼玉土壌	28	1,250	113	414	6.3
ベントナイト	14,200	6,840	877	2,380	66
顆粒ゼオライト	13,500	19,100	9,260	602	140
粉末ゼオライト	11,800	16,400	7,340	1,060	130



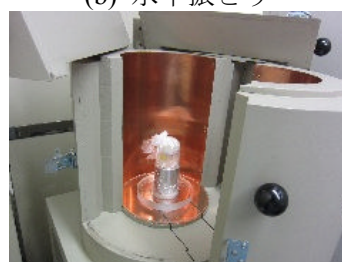
(a) 試料調整



(b) 水平振とう



(c) ろ過



(d) 濃度測定

写真 5.2 吸着試験の様子

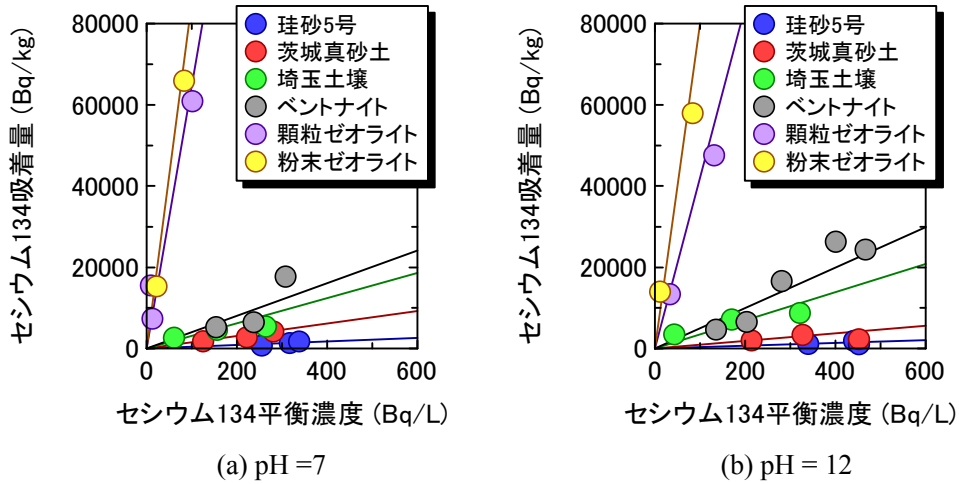
5.2.2 実験結果

(a) 放射性セシウムの吸着挙動

図 5.1 と図 5.2 は、飛灰溶出液中の放射性セシウムに対する、吸着材の吸着特性を示しています。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^c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します。飛灰溶出液中の放射性セシウムに対する吸着性は、珪砂 5 号 < 茨城真砂土 < 埼玉土壌 < ベントナイト < 顆粒ゼオライト < 粉末ゼオライトの順に大きいことがわかりました。特にゼオライトの分配係数は、ベントナイトの約 10 倍であり、極めて高い吸着性をもつことがわかります。また、これら吸着材の分配係数は、溶液の pH が中性 (pH = 7) の場合とアルカリ性 (pH = 12) の場合では、ほとんど同じであることもわかりました。なお埼玉土壌とベントナイトは、中性よりもアルカリ性の方が、若干高い分配係数を示していますが、

^c 異なる量の吸着材を供与液に投入するため、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ませんが、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ました。

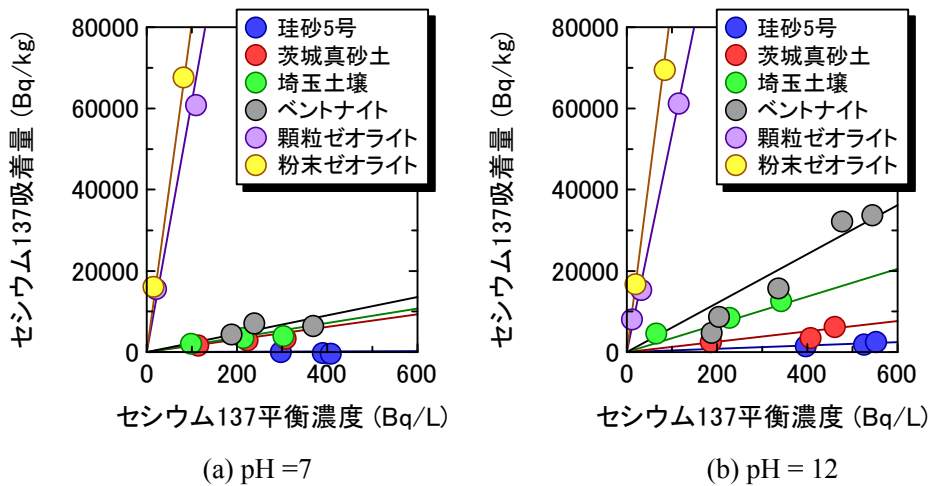
これは粘性土分の陽イオン交換容量がアルカリ性側で高くなるためだと考えられます。



放射性セシウム 134 に対する分配係数 (mL/g)

	珪砂 5 号	茨城真砂土	埼玉土壤	ベントナイト	顆粒ゼオライト	粉末ゼオライト
pH = 7	5.2	16	31	41	660	840
pH = 12	4.7	9.7	36	51	420	810

図 5.1 放射性セシウム 134 に対する土壌等の吸着特性



放射性セシウム 137 に対する分配係数 (mL/g)

	珪砂 5 号	茨城真砂土	埼玉土壤	ベントナイト	顆粒ゼオライト	粉末ゼオライト
pH = 7	0.9	16	19	24	620	840
pH = 12	4.8	13	35	63	530	840

図 5.2 放射性セシウム 137 に対する土壌等の吸着特性

(b) 共存イオンの挙動

図 5.3 は、吸着試験後の供与液中の放射性セシウム濃度と共存イオン濃度を示したものです。横軸は吸着材の投入量を表わし、投入量ゼロのときの濃度は供与液の初期濃度を意味します。供与液に吸着材を投与することで、供与液中の放射性セシウム濃度は低下する一方で、共存イオン濃度は、吸着材からの初期イオンの脱着に伴い増加する成分もあれば、吸着材への吸着に伴い低下する成分もあることがわかります。

ベントナイトと粉末ゼオライトの場合では、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムの濃度は増加（脱着）し、カリウムと安定セシウムの濃度は減少（吸着）しました。このことから、放射性セシウムのみならず、カリウムと安定セシウムも同時に吸着していることが明らかになりました。吸着材の吸着容量には限りがあるので、共存イオンの吸着は放射性セシウムの吸着性の低下につながります。

Chang et al. (1993)によれば、放射性セシウム 137 単一溶液に対するベントナイトの分配係数は 6,200 mL/g と報告されています。一方、本実験で測定された分配係数は 20-60 mL/g であり、これは 2 オーダー以上も小さいことがわかります。これは飛灰溶液中に含まれる共存イオン（カリウムと安定セシウム）が放射性セシウム 137 の吸着性を阻害したためです。共存イオンによる吸着性の阻害は、いかに大きいものかということがわかります。そのため、埋立地内での土壤吸着層の設計では、土壤吸着層は焼却灰からの溶出液や周辺廃棄物からの共存イオンに曝されることを念頭におき、放射性セシウムに対する吸着性はそれら共存イオンにより低下することに注意しなければなりません。

5.2.3 まとめ

埋立地の環境条件下における放射性セシウムに対する土壤等の吸着特性を明らかにするために、焼却飛灰の溶出液を供与液とした吸着試験を実施しました。導電率 2,000 mS/m をもつ飛灰溶出液中の放射性セシウムに対する分配係数は、標準砂で 5 mL/g、真砂土で 10 mL/g、ベントナイトで 60 mL/g 程度でした。これらの値は、放射性セシウム単一溶液に対する分配係数よりも低い値であり、飛灰溶出液中のカリウムおよび安定セシウムが放射性セシウムの吸着性を阻害したためだと示唆されました。

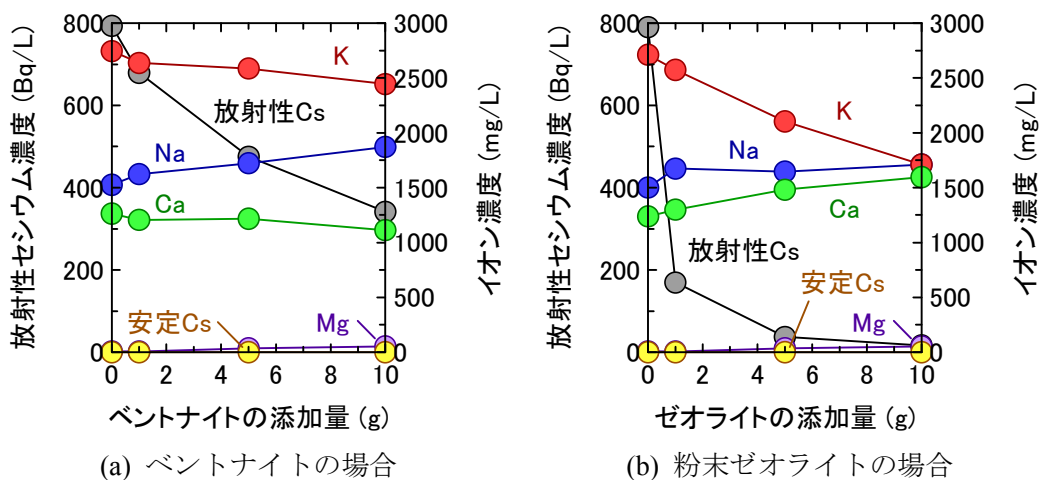


図 5.3 放射性セシウムの吸着性に及ぼす共存イオンの影響

放射性セシウムに対する吸着特性は、共存する化学物質（pH、イオン、腐植物質等）の影響や、吸着材の結晶構造や初期吸着イオン、吸着容量にも左右されますので、ここでの分配係数は目安としての値であり、条件により変わることには留意する必要があります。

5.3 通水条件下における吸着挙動

先のバッチ吸着試験では、吸着材は供与液とともに半ば強制的に攪拌混合させているので、供与液に十分に接触できる環境下での吸着能力を評価していることとなります。一方で、埋立地内に敷設された土壌層に放射性セシウムの混入した液体が浸透した場合、放射性セシウムはその浸透経路上にある限られた土粒子表面としか吸脱着反応を起こし得ませんので、浸透条件下にある放射性セシウムの分配係数は、バッチ吸着試験で得られるそれよりも小さくなる恐れが考えられます。

通水条件下において土壌層の吸着挙動を調べることは、実際の埋立地内で土壌層に期待できる分配係数を見極めるとともに、これまで行われてきたバッチ吸着試験との違いを知るためにも重要な課題ですので、ここではその一步として、飛灰溶出液を透水溶液とした茨城真砂土のカラム吸着実験を行いました。

5.3.1 実験方法

(a) 使用材料

使用した土壌は、先と同じ茨城真砂土（写真 5.1(b)を参照）を用いました。茨城真砂土の物理的性質を表 5.3 に整理しました。また、透水溶液に用いた飛灰溶出液の条件を表 5.4 に整理しました。先のバッチ吸着試験に用いた飛灰溶出液（表 5.1 を参照）に比べて、ここで用いる飛灰溶出液は導電率が大きく、共存イオンを多く含んでいます。

表 5.3 カラム吸着試験に用いた茨城真砂土の物理的性質

	単位	値
土粒子密度	kg/m ³	2,640
粒度分布		
2mm 以上	%	53.0
75um-2mm	%	39.8
75um 以下	%	7.2
土懸濁液の導電率	mS/m	2.17
強熱減量	%	0.78
陽イオン交換容量 *	cmol/kg	4.1
初期吸着量 Na *	mg/kg	78
初期吸着量 K *	mg/kg	73
初期吸着量 Mg *	mg/kg	105
初期吸着量 Ca *	mg/kg	1,030

* 表 5.2 の値を再掲

表 5.4 カラム吸着試験に用いた飛灰溶出液

	単位	カラム吸着試験 で用いた飛灰溶出液	5.1 節のバッチ吸着試験 で用いた飛灰溶出液(参考)
pH		12.5	12.1
導電率	mS/m	5,000	2,100
合計 Cs 濃度	Bq/L	670	763
¹³⁴ Cs 濃度	Bq/L	305	356
¹³⁷ Cs 濃度	Bq/L	365	407
Na 濃度	mg/L	4,220	1,520
K 濃度	mg/L	4,800	2,750
Mg 濃度	mg/L	< 0.05	< 0.5
Ca 濃度	mg/L	2,640	1,250
安定 Cs 濃度	mg/L	0.26	0.15
Cl 濃度	mg/L	13,900	-----

(b) バッチ吸着試験

カラム試験の透水溶液（飛灰溶出液）に対する茨城真砂土の分配係数を、バッチ吸着試験により評価しました。500 mL のポリエチレン製容器に 300 mL の飛灰溶出液と 15-60 g の茨城真砂土を加えた後、20 °C の恒温条件下で、1 日間の 120 rpm 水平振とうを行いました。その後、容器内の上澄み液を 0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過し、その濾液の pH、導電率、放射性セシウム濃度、および各種イオン濃度を測定しました。放射性セシウムの初期濃度と平衡濃度の違いから、式(5.1)に基づき、吸着量を算出しました。ここで得られる分配係数は、後述するカラム試験から得られる分配係数と比較し、吸着試験としてのバッチ試験とカラム試験の違いを検討するために用います。

(c) カラム吸着試験

使用したカラムはアクリル製であり、その寸法は内径 100 mm、高さ 130 mm です。カラム下部に厚さ 15 mm のアクリルフィルタと金網を設置し、その上に 5 mm 以下に粒度調整した所定量の茨城真砂土を投入し、厚さ 100 mm になるように締固めました。カラム上部の 15 mm の隙間に粒子径 2 mm のガラスビーズを詰め、その後カラムに蓋をして、カラム下部から上部に向けて蒸留水を通水させてカラム内を飽和しました。

以上の準備を経た後、飛灰溶出液を入れた給水タンクを定流量ポンプを介してカラム下部に接続し、フラクシオンコレクタをカラム上部に接続しました。その後、給水タンクを開き、定流量ポンプを動かして、飛灰溶出液をカラム内へと透水させました（写真 5.3）。流量は 2.75 mL/min に設定し、これはダルシー流速として 180,000 mm/year に相当し、我が国の平均涵養量 600 mm/year の 300 倍に相当します。試験条件を表 5.5 に整理しました。

フラクシオンコレクタに分画された流出液の pH、導電率、放射性セシウム濃度、および各種イオン濃度を測定し、経過時間に対する流出水の濃度変化を調べました。放射性セシウムは、非吸着性物質の塩素イオンよりも、遅れて流出しますので、その時間的な遅れを解析することで放射性セシウムの吸着量および分配係数を得ることができます。



(a) カラムとフィルタ



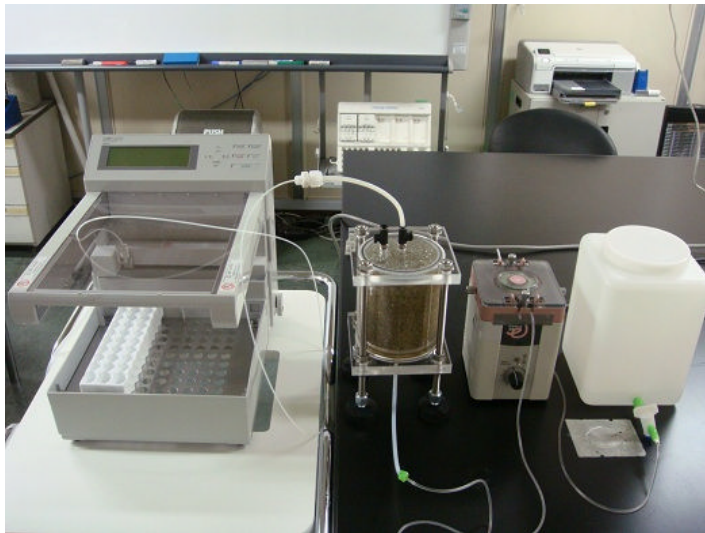
(b) 土壌カラム作製



(c) カラム上部のガラスビーズ



(b) 土壌カラムの完成



(e) カラム試験の全体

写真 5.3 カラム吸着試験の様子

表 5.5 カラム吸着試験の条件

	単位	値
土の種類		5 mm アンダー 茨城真砂土
土粒子密度	kg/m ³	2,640
土の乾燥密度 *	kg/m ³	2,070
間隙率 *	---	0.215
体積含水率 *	---	0.179
飽和度 *	---	0.833
透水係数	cm/s	7.0×10^{-5}
通水流量 **	mL/min	2.75
通水方向		上向流

* 試験終了時のカラム解体操作において測定

** ダルシー流速として 180,000 mm/year に相当

5.3.2 実験結果

(a) バッチ吸着試験の結果

バッチ吸着試験の結果を図 5.4 と表 5.6 に示します。横軸に平衡濃度、縦軸に吸着量で整理し、その線形勾配を見かけ上の分配係数としました。ここで用いた飛灰溶出液 (EC = 5,000 mS/m) に対する茨城真砂土の分配係数は、放射性セシウム 134 に対して 3.05 mL/g、放射性セシウム 137 に対して 2.77 mL/g でした。この値は、先の 5.1 節において示しました飛灰溶出液 (EC = 2,100 mS/m) に対する値と比較すると、約 3 分の 1 以下まで低下しています。その理由は、ここで用いた飛灰溶出液には、表 5.6 に示すように、より多くの共存イオンが含まれているため、共存イオンによる放射性セシウムの吸着阻害が顕著になったためです。なお、各系列にあるプロットが平衡濃度と吸着量の関係において一直線上に乗らず、ばらつきが認められるのは、真砂土は大小様々な粒径をもつため、吸着試験時において容器に少量の真砂土を一律の粒度をもって投入することが難しいためだと考えられます。

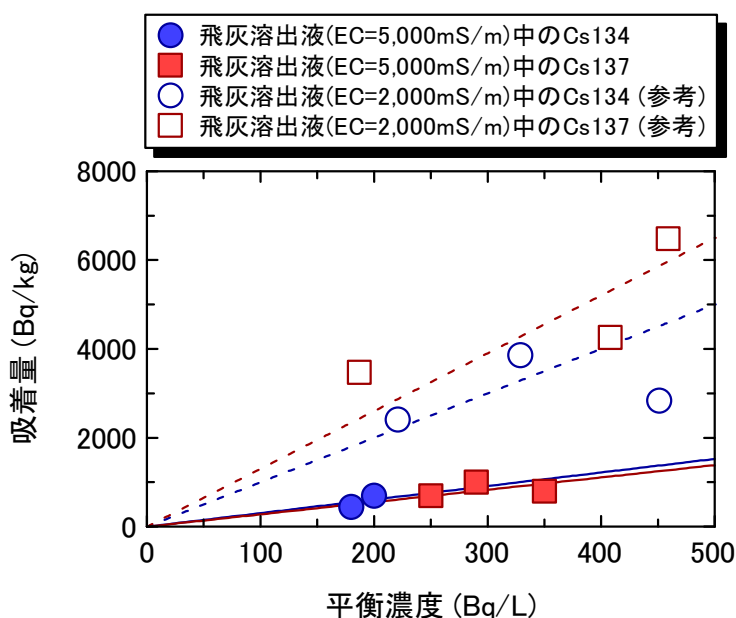


図 5.4 放射性セシウムに対する茨城真砂土の吸着量

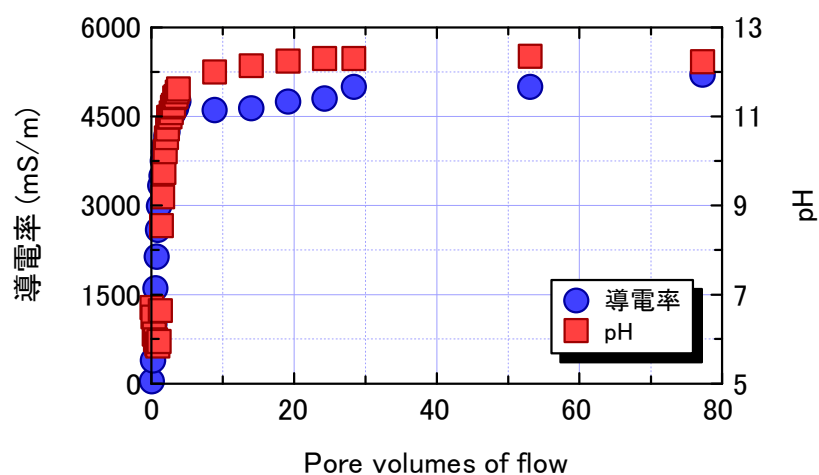
表 5.6 バッチ吸着試験から得た分配係数

		カラム吸着試験 に用いた飛灰溶出液	5.1 節のバッチ吸着試験 に用いた飛灰溶出液(参考)
pH		12.5	12.1
導電率 (mS/m)		5,000	2,100
分配係数 (mL/g)	放射性 ¹³⁴ Cs	3.05	9.71
	放射性 ¹³⁷ Cs	2.77	13.0
	安定 Cs	1.94	8.25

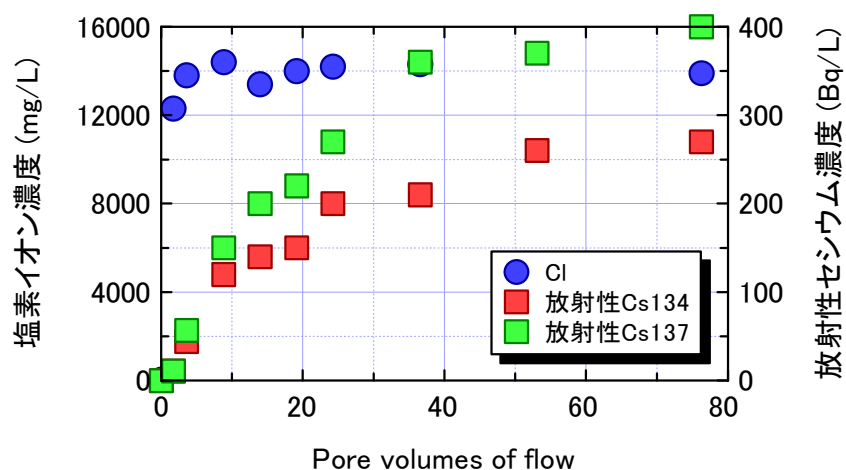
(b) カラム吸着試験の結果

図 5.5 にカラム試験の結果を示します。横軸にポアボリューム、縦軸に流出水の pH と導電率 (図 5.5(a)を参照)、塩素イオン濃度と放射性セシウム濃度 (図 5.5(b)を参照) を表わしています。ここでポアボリューム (PVF; Pore Volumes of Flow) とは、カラムからの積算流出水量を土壌の間隙体積で除した値であり、PVF = 1 のとき土壌中の間隙水が透水溶液によって 1 度置換されたことを意味します。したがって、塩素イオン等の非吸着性物質を流した場合には PVF = 1 においてその濃度が破過します。

図 5.5(b)に示すように、実験においても塩素イオンは PVF = 1 を境目に破過しており、茨城真砂土にはほとんど吸着しないことがわかります。一方で放射性セシウムは、塩素イオンよりも遅れて流出しています。茨城真砂土への吸着により、放射性セシウムの移動速度



(a) pH と導電率



(b) 塩素イオンと放射性セシウム

図 5.5 カラムから排出された液体の濃度

が遅延しているためです。放射性セシウムは、低濃度ではあるものの PVF = 1 前後の早い段階から流出し、時間経過とともにその濃度は徐々に増加し、PVF = 80 の段階で流出水の放射性セシウム濃度は流入水のそれとほぼ等しくなりました。このようなブロードな破過曲線になった理由の一つに、通水速度 2.75 mL/min (ダルシー流速として 180,000 mm/year) という条件が土壌への放射性セシウムの吸着速度に比して大きかったことが挙げられます。

土壌材に対する放射性セシウムの吸着実験では、その吸脱着反応を平衡させるためには少なくとも 3 日以上は必要だと言われています (Comans, R. N. J. et al. (1991); Chen, J. J. et al. (2000))。このカラム吸着実験では、層さ 100 mm の土壌層を通過するのに要するトラベルタイムは $100 \text{ (mm)} / (180,000 \text{ (mm/year)} / 0.179) = 1 \text{ hour}$ と短く、茨城真砂土に対する吸着を終える前に、放射性セシウムは流出しているものと示唆されます。

(c) 分配係数

カラム吸着試験の結果から分配係数を見積もる方法は 2 つあります。ひとつは、(1) 放射性セシウムが土壌に吸着しない場合の濃度プロファイルを仮定し、それに対する実験で得た濃度プロファイルの差分から、土壌に吸着した放射性セシウム量を算出し、流入水の放射性セシウム濃度で除すことで分配係数とする方法です。もうひとつは、(2) 土壌内を流れる放射性セシウムの輸送モデルを構築し、実験で得た濃度プロファイルに対してフィッティングすることで、実験結果に最も合う分配係数を算出する方法です。

まず前者の方法で、分配係数を試算します。例えば、放射性セシウム 134 に着目した場合、カラム内の茨城真砂土に吸着した総量は、図 5.6 に示すハッチ部の面積に相当します。ここで白抜きのプロットは、放射性セシウム 134 が土壌に対して吸着しない場合のプロファイルであり、PVF = 1 を境目に放射性セシウム濃度が流入水のそれと等しくなるように描いています。ハッチ部の面積に、カラム内に詰めた茨城真砂土の間隙体積を掛けることで、茨城真砂土に吸着した放射性セシウムの総量が計算できます。すなわち、

$$S_{\text{tot}} = \phi V \int_1^{\infty} (c_{\text{in}} - c_{\text{measured}}) dPVF \quad (5.2)$$

ここで、 S_{tot} : カラム内の土壌に吸着した放射性セシウムの総量 (Bq)、 ϕ : 間隙率、 V : 土

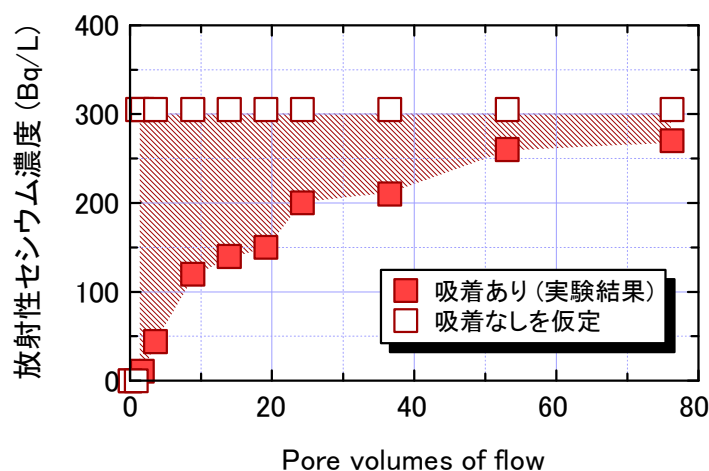


図 5.6 カラム内に吸着した物質総量 (放射性セシウム 134 を例として)

壤層の体積 (m^3)、 c_{in} : 流入水の放射性セシウム濃度 (Bq/m^3)、 $c_{measured}$: 流出水の放射性セシウム濃度 (Bq/m^3) となります。ここから、カラム内に詰めた茨城真砂土の乾燥重量で除すことで吸着量が求まり、さらに流入水の放射性セシウム濃度で除すことで分配係数が算出されます。すなわち、次式となります。

$$K_d = \frac{1}{c_{in}} \cdot \frac{S_{tot}}{\rho_d V} \quad (5.3)$$

ここで、 ρ_d : 土の乾燥密度 (kg/m^3) です。カラム試験から得た分配係数を表 5.7 に整理しました。この方法は、分配係数を簡易的に見積もる手段としては有効ですが、破過曲線上のプロット数が少ない、プロットがばらつく、流出水の濃度が流入水のそれと等しくなる前に試験を終了した、等の場合には、分配係数の算出が困難になるので注意が必要です。

次に後者のフィッティングによる方法で、分配係数を試算します。放射性セシウムの吸脱着反応を伴った物質移動を、次のような、一般的な移流分散モデルと非平衡吸着モデルの組み合わせで表現できると仮定します。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_w c + \rho_d S) = \nabla \cdot (\alpha u \nabla c - uc) - \lambda(\theta_w c + \rho_d S) \quad (5.4a)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \beta(K_d c - S) - \lambda S \quad (5.4b)$$

ここで、 c : 放射性セシウムの濃度 (Bq/m^3)、 S : 吸着量 (Bq/kg)、 θ_w : 体積含水率、 ρ_d : 土の乾燥密度 (kg/m^3)、 α : 縦分散長 (m)、 u : ダルシー流速 (m/s)、 λ : 崩壊定数 ($1/s$)、 β : 平衡速度定数 ($1/s$)、 K_d : 分配係数 (m^3/kg) を表わします。表 5.5 に示す試験条件を考慮すると、式(5.4)中の未知パラメータは、縦分散長、分配係数、および平衡速度定数の3つであり、これらの値を、計算される理論値と実験値の誤差が最小になるように、最小二乗法に基づき決定します。具体的には、(1) まず非吸着性の塩素イオンに着目し、その濃度プロファイルに最も適合する計算値を与える分散長を決定します。その分散長を用いて、(2) 放射

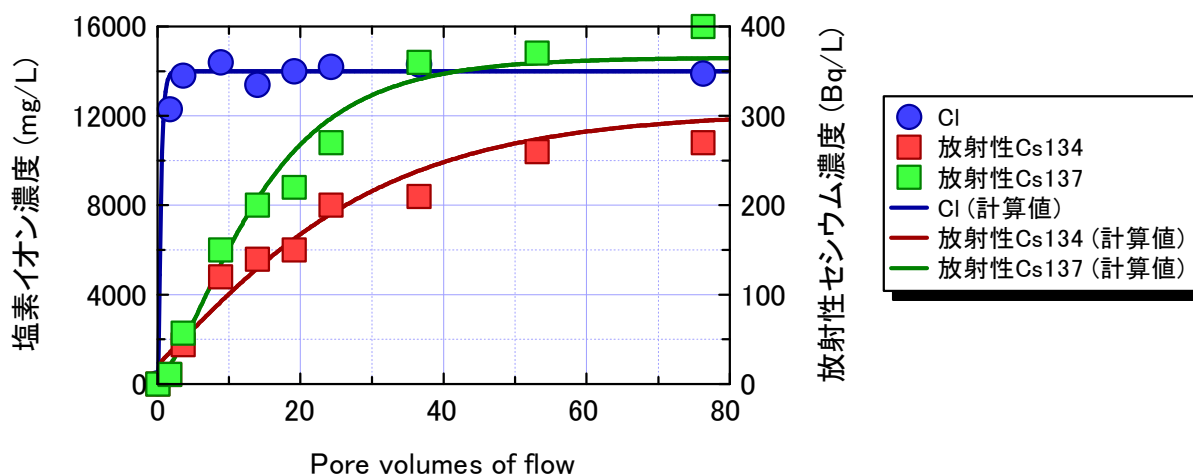


図 5.7 数値モデルへのフィッティング

表 5.7 バッチ吸着試験とカラム吸着試験から得た分配係数

	バッチ試験	カラム試験		
		破過曲線の面積より算出	数値モデルへのフィッティングより算出	
	分配係数 (mL/g)	分配係数 (mL/g)	分配係数 (mL/g)	平衡速度定数 (1/day)
放射性 ^{134}Cs	3.05	2.25	3.85	4.23
放射性 ^{137}Cs	2.77	1.20	2.47	14.3
安定 Cs	1.94	1.83	2.95	5.65

性セシウムについても同様の操作を行い、濃度プロファイルに適する分配係数と平衡速度定数を算出します。その推定結果を図 5.7 と表 5.7 に示しました。図 5.7 をみると、実験値の傾向をよく再現できていることから、今回のカラム吸着試験の条件においては、塩素イオンと放射性セシウムの挙動は式(5.4)により説明でき得ると考えられます。ただ、放射性セシウム 134 の計算値において $PVF = 1$ 程度の早い段階で濃度が立ち上がっているのは、平衡速度定数（吸着平衡に至るまでの時間）が小さく算出されたためだと考えられ、今後はビーカーレベルでの非平衡吸着試験を行い、茨城真砂土の平衡速度定数の現実的な値を把握しておく必要があります。なお、塩素イオンの挙動から推定された分散長は $4.13 \times 10^{-2} \text{ m}$ でした。

(d) 考察

表 5.7 に示すように、カラム吸着試験より得られた茨城真砂土の分配係数は、その算出方法によって値が異なります。破過曲線の面積から算出した分配係数は、バッチ吸着試験で得られる値よりも最大で 4 割程度にまで小さくなる場合があります。一方で、数値モデルのフィッティングから算出した分配係数は、バッチ吸着試験で得られるそれとほぼ同じような値を示しました。いずれも破過曲線のプロット数と正確さが、算出精度に大きく影響を及ぼしますので、カラム吸着試験から分配係数を評価するための試験法も今後検討しなければならない課題のひとつでしょう。

カラム吸着試験より得た平衡速度定数は、放射性セシウム 134 に対して 4.23 1/day、放射性セシウム 137 に対して 14.3 1/day であり、これらは液固比 10 の条件でバッチ吸着試験を行ったとき平衡に至るまでに 0.5-1 日間要する速度に相当します。それに対して、今回の通水流量の条件では、厚さ 100 mm の土壌層を通過するのに約 1 時間であったことから、放射性セシウムは茨城真砂土に対しても吸着平衡に至らないまま破過したものと考えられます。

埋立地内の厚さ 500 mm の土壌層では、涵養量を 600 mm/year とすると土壌層を通過するのに要する時間は体積含水率を 0.3 として約 90 日であり、このような長い滞留時間があれば、放射性セシウムは吸着平衡に達すると言えます。それに対して、今回のカラム吸着試験では通水速度が 180,000 mm/year（平均涵養量 600 mm/year の 300 倍）と大きく、非平衡吸着の条件下で検討が行われたことから、今後は現地での条件に近づけるために、吸着平衡に至るまでの時間をかせぐために通水速度を低下させて、カラム内での吸着挙動を調べる必要があります。

5.3.3 まとめ

実際の埋立地内に敷設された土壌層における放射性セシウムの吸着挙動を明らかにすることを目的として、飛灰溶出液を用いたカラム吸着試験を行いました。その結果、放射性セシウムの混入した液体が土壌層を通過すると、放射性セシウムは共存イオンよりも遅れて破過し、土壌層への吸着による放射性セシウムの移動速度の抑制を確認できました。

カラム吸着試験から得た分配係数はバッチ吸着試験よりも小さくなる可能性が示唆されましたが、カラム吸着試験では通水速度をどのように設定するのか、カラムに詰める土壌粒径とその量はどのようにするのか、得られた濃度プロファイルをどのように解析するのか、といった条件設定次第で分配係数の値は変わります。そのため、埋立地における土壌層の吸着挙動を模擬的に評価する場合に、どのような条件でカラム吸着試験を実施すべきなのかという試験法と位置付けをまず明らかにする必要がありますと考えられます。

参考文献

- Chang K.P., Hsu C.N., and Tamaki H. (1993): Basic study of ^{137}Cs sorption on soil, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol.30, No.12, pp.1243-1247.
- Chen, J. J., Wang J. S., and Li H. I. (2000): Influence on radionuclide migration by nonequilibrium sorption and identification of rate coefficient, *China Environmental Science*, Vol.20, No.1, pp.73-76.
- Comans, R. N. J., Haller, M., and De Preter, P. (1991): Sorption of cesium on illite: Non-equilibrium behavior and reversibility, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.55, pp.433-440.
- Petryaev E.P., Ovsyannikova S.V., Lubkina I.Y., Rubinchic S.Y. and Sokolik G.A. (1994): States of Chernobyl radionuclides in soils outside the 30-km zone, *Geochemistry International*, Vol.31(2), pp.22-29.
- 井上頼輝, 森澤眞輔 (1976): 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*, Vol.18, No.8, pp.52-62.
- 日本原子力学会編 (2006): 吸着分配係数の測定方法-浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順及び深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順-, 標準委員会技術レポート, AESJ-SC-TR001, pp.7.
- 福井正美, 桂山幸典 (1976): 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 号, pp.37-48.