

## 論文の内容の要旨

氏名: 平野 廣 佑

博士の専攻分野の名称: 博士 (工学)

論文題名: 海底堆積汚泥からのセシウム除染に関する研究

### 1章: 緒言

2011年3月11日に発生した、東日本大震災を原因とする津波の影響により福島第一原子力発電所が破壊され、そこから放射性物質が広範囲に飛散および流出した。特に放射性セシウム (Cs) については  $^{137}\text{Cs}$  のように半減期が30年と長く、また粉塵や冷却水から広範囲に飛散するため、事故直後には東京湾内の海底堆積汚泥から通常時の1.5~13倍にもなるCsが検出されたことが話題となった他、最近でも原子力発電所事故現場にてがれきの撤去作業を行った際に発生した粉塵とともに水田へ飛散した放射性Csの汚染問題が報道されるなど、今もなお放射性Cs汚染に関する報告が行われている。

それに対し、Cs除染に関する研究は東京電力が実際に用いている逆浸透膜と多核種除去設備(ALPS)を併用したCs除染方法の他、フェロシアン化第二鉄 ( $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$ ) と凝集剤を組み合わせた除染、さらにはプルシアンブルー塗料を繊維に染み込ませた『除染布』による放射性Csの吸着など、水中の放射性Csに対する除染研究は日々進んでいる。

その一方で、研究が進んでいないのが『海底堆積汚泥からのCs除染』である。有機物を有する海底堆積汚泥は、有機物中のカルボキシル基 (-COOH) 内の水素イオン ( $\text{H}^+$ ) がセシウムイオン ( $\text{Cs}^+$ ) に置換することで汚染されるといった報告がされているが、具体的な除染方法については少ないのが現状である。また、上記の  $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  を用いた除染方法も、除染時に発生する処理水へ高濃度のシアン化物 (CN) が溶出する例が報告されており、単純な技術流用ができないことが分かる。

そこで、本研究では放射性Csを除染する新たな方法について化学的見地から検討、特に海底堆積汚泥に関するCs吸着の仕組みについては上記の報告がされていることから、 $\text{Cs}^+$ が置換された有機物に対し分解による  $\text{Cs}^+$ 結合の切断、および  $\text{H}^+$ の再置換によるCs除染を提案した。

### 2章: 微生物活性を利用した海底堆積汚泥からのセシウム除染

数少ない海底堆積汚泥からのCs除染に関する研究例として、「海の除染: マイクロバブルと微生物活性を利用した海底堆積汚泥からの放射性セシウムの溶出」(岡本 強一, 遠山 岳史, 日本船舶海洋工学会講演会論文集, Vol. 16, 257-258 (2013)) という論文に注目した。この論文では、マイクロバブルを塩化セシウム ( $\text{CsCl}$ ) が添加された海底堆積汚泥が存在する水槽中へ添加することで、海底堆積汚泥から液相への  $\text{Cs}^+$ 放出に成功している。この報告について検討した結果、『マイクロバブルが海底堆積汚泥内の好気性細菌を活性化させ、微生物分解の過程でCs除染を行った』または『マイクロバブルに含まれるヒドロキシラジカル ( $\text{OH}\cdot$ ) が海底堆積汚泥内の有機物を分解することでCsを液相へ放出した』のどちらかではないかという考えに達した。

そこで、微生物活性の利用によるCs除染を提案、また純粋に微生物活性のみのCs除染効果を確認するため、好気性細菌と同等の分解性能を有する嫌気性微生物の利用を提案した。

実験では、酸素供給を行わずに微生物活性剤を添加したことで水槽中の溶存酸素が測定下限値以下に達した経験を参考に、硝酸セシウム ( $\text{CsNO}_3$ ) を100 ppm添加した海底堆積汚泥を水槽内へイオン交換水とともに没し、微生物活性剤を加えることで嫌気性細菌の増殖を図り、海底堆積汚泥からのCs除

染を試みた。また、比較対象として微生物活性剤を加えないことで微生物の活性化を促さなかった条件についても実験を行った。

実験の結果、嫌気性細菌の増殖を促した条件において、液相への Cs<sup>+</sup>放出は確認されなかった。しかし、微生物の増殖と因果関係があると考えられるリン酸イオン (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) の増加傾向、および嫌気性条件形成の指標として考察した硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) の減少傾向が確認されたことから、嫌気性微生物の増殖が促されたと推測される。このことから、水槽内での微生物活性は確認されたが海底堆積汚泥からの Cs 除染が確認されず、マイクロバブルにおける Cs 除染実験において除染効果を発揮した要因は OH<sup>·</sup>であったと判断した。

### 3章：有機物分解性能を利用した海底堆積汚泥からのセシウム除染実験

3章では OH<sup>·</sup>を用いた海底堆積汚泥からの Cs 除染を試みたが、実験ではマイクロバブルではなく過酸化水素水 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の利用を提案した。これは、マイクロバブルにおいては発生に際して装置が別途必要である他、OH<sup>·</sup>の発生量を調整することが難しいといった難点もあるため、濃度調整が簡易であり、かつ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は試薬としても販売されているため入手しやすいことにも由来する。

実験では CsNO<sub>3</sub> を 500~2000 ppm 添加した海底堆積汚泥 10 g に対して H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> またはイオン交換水を 20 cm<sup>3</sup> 添加し、液相については Cs<sup>+</sup>濃度および pH、固相については熱重量分析 (TG) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による評価を行った。なお、EDX による評価項目については Cs/ケイ素 (Si) および硫化物 (S) /鉄 (Fe) を選定したが、Cs/Si については H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による有機物分解からの影響が最も少ないと考えられる無機物の Si を分母とすることで海底堆積汚泥内の Cs に関する数値変化を明確にすることを目的としている。また S/Fe については、海底堆積汚泥には硫化鉄 (FeS) が存在していることから、海底堆積汚泥における浄化を確認する指標として因果関係を有する S および Fe を選択することが最適であると判断したこと由来する。

液相への Cs<sup>+</sup>放出量については、イオン交換水を添加した条件と比べて H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加することで液相中の Cs<sup>+</sup>濃度が上昇していることから、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加による Cs 除染が可能であることが確認された。特に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 34.5% において除染効果が高くなる結果が確認されたが、これについては添加濃度 34.5% において海底堆積汚泥内の pH が等電点と呼ばれる、電荷がプラスにもマイナスにも属さない状態となり、結果として Cs<sup>+</sup>が放出されやすくなったのではないかと推測している。実際、等電点に関する簡易検査方法として pH を設定した緩衝液を数種用意し、測定対象物と混合した際の分離の経過から判断する方法があるが、その方法からは海底堆積汚泥の等電点が pH 2.4~4.0 に存在すると推測される結果となった。この時、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加濃度 17.3% における pH が 4.1~4.4、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加濃度 34.5% における pH が 3.5~3.6 であったことから、上記数値間に等電点が存在すると本論では判断した。

固相については、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加濃度が上昇するにつれて海底堆積汚泥内の有機物含有量が減少する現象が TG より確認された。よって、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に含有される OH<sup>·</sup> はフリーラジカルとして有機物分解性能を発揮したと推測される。また EDX を用いた解析について、Cs/Si および S/Fe の数値は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した条件はイオン交換水使用時より減少する結果になったことから、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加によって Cs 除染だけでなく海底堆積汚泥に対する浄化も行われることが確認された。

実験では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の利用に注目したが、この他にもアルカリ加水分解にも注目している。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による海底堆積汚泥からの Cs 除染に関しては、OH<sup>·</sup> の持つフリーラジカルとしての有機物分解だけでなく、-COOH における末端の H<sup>+</sup> が Cs<sup>+</sup> に置換された状態に対し H<sup>+</sup> を再置換させることによって元の状態に戻したとも

推測している。そこで、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加とは全く異なる方法による有機物分解による海底堆積汚泥からの Cs 除染効果についても検討を行うため、本論では水酸化ナトリウム水溶液 (NaOHaq) を用いたアルカリ加水分解による海底堆積汚泥からの Cs 除染に関しても試みた。

$\text{H}_2\text{O}_2$  使用時の実験と同様に、 $\text{CsNO}_3$  を 1000 ppm 添加した海底堆積汚泥を 10 g 用意し、そこへ NaOHaq を添加、さらに 1 時間湯煎することで得られたサンプルを対象に液相中の  $\text{Cs}^+$  濃度および pH, 固相における有機物含有量の変化、EDX を用いた Cs/Si および S/Fe に関する評価を行った。

実験で得られた結果に対し、濃度の数値から  $\text{H}_2\text{O}_2$  使用時と比較を行ったところ、低濃度の NaOHaq を用いたアルカリ加水分解においては  $\text{H}_2\text{O}_2$  使用時と比べて Cs 除染効果が高くなる結果となったが、NaOHaq および  $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加濃度が高くなるにつれてその数値差は減り、NaOHaq および  $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加濃度が 34.5% に達した際にはほとんど変わらない分解性能となることが分かった。

pH については 12.5~12.9 と高い数値を示した。この時、 $\text{H}_2\text{O}_2$  使用時は初期値との数値差が最大で 4.3 であったのに対し、アルカリ加水分解使用時における pH の数値差は最大で 5.3 となったことから、 $\text{H}_2\text{O}_2$  使用時と比べて取扱いに際する危険性が増したと本論では判断した。

さらに TG での結果については高い有機物分解性能を示したが、EDX における評価では Cs/Si および S/Fe の値は  $\text{H}_2\text{O}_2$  使用時を上回る結果となった。この結果を受け、実験ではさらに赤外線分光法 (IR) を用い、除染前の海底堆積汚泥、イオン交換水を添加した試料、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加した試料、アルカリ加水分解を施した試料の 4 種をそれぞれ比較した結果、アルカリ加水分解を施した試料においてメチレン基 ( $-\text{CH}_2-$ ) と思われる吸収ピークが消失し、さらには他の試料と比べて  $-\text{COOH}$  の吸収ピークが減少しているなど、他の試料と比べて測定値が異なる結果となった。また、固相試料回収時において試料の粘性が増すといった事態も確認され、アルカリ加水分解の使用によって海底堆積汚泥が大きく変質することが分かった。要因の詳細は不明だが、本論ではアルカリ加水分解の過程で鹼化 ( $\text{R}-\text{COO}-\text{Na}$ ) が起きたと推測している。

以上の結果から、海底堆積汚泥に対する Cs 除染効果および浄化効果においてアルカリ加水分解の使用は不適切であると判断した。

#### 4 章：結言

以上の結果から、有機物分解による海底堆積汚泥からの Cs 除染は有効であると分かった他、特に  $\text{H}_2\text{O}_2$  による Cs 除染が最適であると分かった。

そこで、今後は  $\text{H}_2\text{O}_2$  を用いた Cs 除染方法の実用化を検討しているが、実際の海域に対して高濃度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加することは非現実的であり、また環境負荷も高いなど問題点が存在するのが現状である。そこで  $\text{H}_2\text{O}_2$  を用いた Cs 除染方法の実用化にあたり、マイクロバブルの利用に再注目し、マイクロバブルから発生される  $\text{OH}\cdot$  を用いて海底内で堆積汚泥からの Cs 除染を行う案を検討している。また、本研究で得られた Cs 除染システムを改変することなく使用可能にするためのプラント建設案についても考察している。