

論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主査） 教授 西宮 伸 幸
 （副査） 教授 小嶋 芳 行 特任教授 堀田 健 治

本論文は、福島第一原子力発電所から放出された放射性セシウム（Cs）による環境汚染への対策を目的としたものであり、水中の放射性Csに対する除染に比べて立ち遅れている海底堆積汚泥中の放射性Csの除染方法を提供するための研究結果をまとめたものである。

2011年3月11日に東日本大震災が起こってから3年以上が経過した今も、福島第一原子力発電所から広範囲に飛散し、あるいは流出した、放射性Csによる汚染が報道されている。比較的遠く離れた東京湾においても、海底堆積汚泥から通常時の1.5～13倍にもなるCsが事故直後に検出されたことが話題となったが、その後の環境浄化は、おもに水中の放射性Csに対する除染研究という形で日々進められており、海底堆積汚泥からは耳目が遠ざけられている観がある。

水中の放射性Csの着実な除染という点では、東京電力が福島で実際に用いている、逆浸透膜と多核種除去設備（ALPS）を組み合わせたCs除染システムが特筆に値する。研究開発途上のものとしては、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も有力であり、その発展形であるプルシアンブルー除染布による放射性Csの吸着除去にも期待が集まっている。

しかし、海底堆積汚泥中の放射性Csに対する除染の研究は進んでおらず、わずかに、マイクロバブルを水槽中の海底堆積汚泥に当てると海底堆積汚泥から液相へCsが放出されたとする先行研究が存在するのみであった。海底堆積汚泥はその成分として有機物を有しており、有機物のカルボキシル基（-COOH）がイオン交換によってセシウムイオン（ Cs^+ ）を取り込むことが海底堆積汚泥の汚染の機作のひとつであると考えられるが、先行研究では具体的な考察がなされていなかった。

そこで、本研究では、海底堆積汚泥中の有機物分解によるCs除染の可能性を明らかにすることを目的とし、微生物活性を利用した有機物分解の試行および過酸化水素水（ H_2O_2 ）によって提供されるヒドロキシラジカル（ $\text{OH}\cdot$ ）を用いた有機物分解の試行を行い、除染効果を確認した。いずれの方法も海底堆積汚泥の浚渫を必要としないため、環境保護上の価値の高い除染プロセスとなり得る点に特徴がある。

本論文は以上の研究結果をまとめたもので、4章および付録より構成されている。

第1章では、本研究の背景にある東日本大震災、なかでも福島第一原子力発電所から放出された放射性Csによる土壌汚染や水質汚染について概説した後に、本研究のCs除染の独自性および有効性について主張した。

第2章では、海底堆積汚泥からのCs除染に微生物活性を利用する方法を提案し、態様の異なる方法を比較検討した。本提案は、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Csの溶出に関する先行文献から想を得たものであるが、文献に記載されている除染成功の事実の根底にある化学プロセスを独自に考察した結果に基づいている。文献では、モデル的にCs添加された海底堆積汚泥が存在する水槽中へマイクロバブルを通入することによって海底堆積汚泥から液相へのCs放出に成功した、という事実が報告されているが、その根底にある化学プロセスを、（1）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（2）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、のどちらかであると考察し、新規なCs除染の提案の検証を通して両説のどちらの蓋然性が高いかを論じた。本章提案のCs除染は微生物活性の利用によるものであり、純粋に微生物活

性のみ Cs 除染効果を確認することを目的として、(1) の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試みた。

実験では Cs 源として硝酸セシウム (CsNO_3) を用い、海底堆積汚泥に 1000 ppm の CsNO_3 を添加して汚染された海底堆積汚泥のモデルとした。これをイオン交換水とともに水槽内に沈め、微生物活性剤を添加し、嫌気性細菌の増殖および海底堆積汚泥からの Cs 放出をおよそ 10 日間にわたって経時観察した。その結果、嫌気性細菌の増殖を促した条件および微生物活性剤無しの比較条件の両者とも、液相の Cs 濃度は 6 ppm 程度で一定となり、液相への Cs 放出は起こらなかった。これにより、海底堆積汚泥の Cs 除染を意図して系を嫌気性環境下に置くことは不適切であり、好気性環境の形成が必要であることが分かった。

第 3 章では、 $\text{OH}\cdot$ を用いた海底堆積汚泥からの Cs 除染を試みた。第 2 章で、海底堆積汚泥からの Cs 除染には好気性環境の形成が必要であることが分かったほか、化学プロセス (1) より化学プロセス (2) のほうが可能性が高まったためである。また、マイクロバブル発生器を用いるのではなく、過酸化水素水 (H_2O_2) を利用することとした。装置を入手する必要がない上、機械的に $\text{OH}\cdot$ の発生量を調整するかわりに過酸化水素水の濃度調整によって実験変数が変えられるためである。

実験では、海底堆積汚泥 10 g に CsNO_3 を 500~2000 ppm 添加し、濃度調整した過酸化水素水または比較用のイオン交換水 20 cm^3 を加え、液相の Cs 濃度および pH を測定するとともに、固相を熱重量分析 (TG) およびエネルギー分散型 X 線分光 (EDX) により評価した。その結果、液相への Cs 放出が確認され、 H_2O_2 濃度 34.5% において除染効果がとくに高くなった。このことは、添加濃度 34.5% 付近において液の pH が系の等電点と等しくなった効果によるものと推測している。固相の TG より、処理時の H_2O_2 濃度が高いほど海底堆積汚泥内の有機物含有量 (残存量) が減少することが分かった。したがって、液相への Cs 溶出は有機物分解を主要経路としていることになる。EDX では、Cs/Si 比および S/Fe 比の値が H_2O_2 添加により減少した。海底堆積汚泥内の主要無機成分がシリカ (SiO_2) および鉄の酸化物ならびに硫化物であることと考え合わせると、 H_2O_2 添加により Cs 除染だけでなく海底堆積汚泥の浄化も同時に行われた可能性が高い。

有機物分解であればアルカリ加水分解でも可能であると考え、水酸化ナトリウム水溶液 (NaOHaq) を用いた除染実験も本章で行っている。 CsNO_3 を 1000 ppm 添加した海底堆積汚泥を 10 g 用意し、 NaOHaq を添加後 1 時間湯煎して、液相および固相を H_2O_2 添加時と同様に分析した。その結果、低濃度の NaOHaq を用いたアルカリ加水分解においては H_2O_2 使用時よりも Cs 除染効果が高くなったが、濃度を H_2O_2 使用時の最高濃度 34.5% に形式的に揃えて比較すると、Cs 除染効果は両者同等であった。 NaOHaq 使用時も有機物分解が起こっていることが TG で示されたが、EDX における評価では Cs/Si および S/Fe の値が H_2O_2 使用時よりも低下することがなかったため、 NaOHaq を用いたアルカリ加水分解による海底堆積汚泥の Cs 除染効果および浄化効果は総合的に H_2O_2 を下回る、と結論づけた。

第 4 章では上記の結果を総括し、 H_2O_2 由来の $\text{OH}\cdot$ を用いた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、と主張した。しかし、実際の海域に対して高濃度の H_2O_2 を添加することは非現実的であるため、今後はマイクロバブル由来の $\text{OH}\cdot$ の利用に再注目する必要があることを示し、現実的なフローチャートを例示した。

なお、第 1 章から第 4 章にいたる本研究の根幹をなす論旨をさらに補足する意味で、3 項目の付録を付記した。付録 (1) は第 3 章の H_2O_2 添加実験に関する補足であり、 H_2O_2 添加後の時間経過の効果を確認したものであるが、添加後 6 時間ごとに 24 時間の分析を行った結果と添加直後の結果に大きな数値差がないことが確認されたため、第 3 章の本論ではとくに時間を考慮しなかった。付録 (2) は第 3 章の H_2O_2 添加除染の高度な態様に関する試みであり、液中に放出された Cs をその場でプルシアンビーズによって吸着回収することを狙ったものであるが、プルシアンビーズが液中で安定に機能する条件を見いだすに至らず、未完の状態にある。付録 (3) は、海底堆積汚泥をモデル化して標準の海底堆積汚泥を人工的に作製したものであるが、研究の本論では船橋港で採泥したものを一貫して使用することができたため、人工堆積汚泥は実際には活用しなかった。

東日本大震災から3年以上が経過し、水中の放射性Csに対する除染研究は日々進んでいる。上述した逆浸透膜とALPSの組み合わせからなるCs除染システム、プルシアンブルー塗料を繊維に染着させた除染布によるCs吸着除去などに期待が集まっているが、本研究の範囲である海底堆積汚泥中の放射性Csに対する除染研究は進んでいない。このため、本研究の有機物分解によるCs除染の結果は貴重なものであり、浚渫を必要とせずに海底堆積汚泥の除染および浄化ができることから、環境的にも土木的にも工学的価値が高い。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、またはその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力およびその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成27年2月19日