

海底堆積汚泥からのセシウム除染に関する研究

平成 27 年 1 月

日本大学大学院理工学研究科博士後期課程

物質応用化学専攻

平 野 廣 佑

## (目次)

<b>1 章：緒言</b> .....	<b>2</b>
1.1 研究背景.....	3
1.2 放射性セシウムに対する現行の除染方法.....	3
1.3 海底堆積汚泥におけるセシウム汚染の現状.....	5
<b>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</b> .....	<b>8</b>
2.1 研究紹介：「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」.....	9
2.2 微生物活性を用いた海底堆積汚泥からのセシウム除染の検討.....	10
<b>3 章：有機物分解を利用した海底堆積汚泥からのセシウム除染</b> .....	<b>12</b>
3.1 過酸化水素水を用いた海底堆積汚泥からのセシウム除染の検討.....	13
3.2 アルカリ加水分解を用いた海底堆積汚泥からのセシウム除染の検討.....	16
<b>4 章：結言</b> .....	<b>21</b>
4.1 実験結果総括.....	22
4.2 今後の展望.....	23
付録(1)：有機物分解を利用した海底堆積汚泥からのセシウム除染における時間の考慮.....	25
付録(2)：過酸化水素水とプルシアンブルービーズを併用した海底堆積汚泥からのセシウム除染.....	27
付録(3)：海底堆積汚泥の組成を模倣した人工堆積汚泥の試製.....	32
引用文献一覧.....	38
参考文献一覧.....	41

(1 章)  
緒言

## 1 章：緒言

### 1.1 研究背景

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、そこから放射性セシウム (Cs) が広範囲に飛散および流出した。その結果、Cs による土壌汚染や水質汚染が発生し、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[1]。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 による汚染が問題となる[2]など、事故から 3 年以上経った今でも放射性 Cs 汚染に関する報告が行われている。

今回の事故で飛散した放射性物質は Cs だけに留まらず、放射性を有したヨウ素 (I) やストロンチウム (Sr) も飛散または流出している[3][4]。しかし、Cs のみが大きく取り上げられる理由については 2 つの要素が存在すると考えている。

1 つは半減期の長さである。放射性物質から発せられる放射線は永久に一定量のエネルギーを放つ訳ではなく、一定の時間が経過するとその強度を減らしていく。この時、放射線強度が半分以下になるまでにかかる時間を半減期といい、放射性 I である  $^{131}\text{I}$  の場合は 8 日 [5]、放射性 Sr である  $^{90}\text{Sr}$  は 29 年とされている[6]。それに対し、放射性セシウムである  $^{134}\text{Cs}$  は 2.06 年、 $^{137}\text{Cs}$  は 30 年と放射性 Cs は  $^{131}\text{I}$  に比べて長い期間放射線を放つ[7]。

また、 $^{90}\text{Sr}$  は  $^{137}\text{Cs}$  と同程度の半減期を有するが、Cs と比べて注目されなかった理由として、Cs 飛散範囲の広さが推測される。Sr の場合、流出源となるのが原発で使用される冷却水であり、原発を中心とした周辺海域を経由して拡散することが推測される[6]。それに対し、Cs の場合は空気動力学径 (粒径) が  $2\mu\text{m}$  以下であるため、硫酸塩エアロゾルと推測される担体によって広範囲に飛散した可能性が産総研での研究より指摘されている。また、Sr と同様に水中に溶け込むことで広範囲に拡散[8]し、結果として上記の事案や動植物への Cs 汚染[9]の発生要因となっている。このことから放射性 Cs、特に半減期が長くかつ広範囲に飛散しやすい  $^{137}\text{Cs}$  が I や Sr と比べて問題となっていると推測される。

### 1.2 放射性セシウムに対する現行の除染方法

この論文を書いている現在、東日本大震災からは 3 年以上の月日が経過しており、その間に Cs 除染に関する技術開発が続けられている。日本原子力学会におけるバックエンド部会のホームページ (<http://www.nuce-aesj.org/home>) では、アルミノケイ酸塩 (ゼオライト) や活性炭等を凝集剤として用いた際における水中からの Cs 除染効果を紹介しているが、中でも高い Cs 除染効果示したのが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条件であった。この  $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  とはプルシアンブルー塗料の原材料であり、Fig. 1-1 のような格子構造を有することから、セシウムイオン ( $\text{Cs}^+$ ) を檻に閉じ込めるかのように除染することが可能と考えられており、数値としては  $\text{Cs}^+$  を 10 ppm 含んだ溶液に対し、最低でも 94.8% の  $\text{Cs}^+$  吸着性能を示す結果となっている。

実際に  $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  を用いた除染の例として、2011 年 12 月に福島県本宮市にある

## 1 章：緒言

小学校のプールにて行われた実験を紹介する[10]。元々この実験では海水からの除染を目的としており、その背景には原子力発電所における立地の問題が関わっている。原子力発電は1基で1,000 MWもの電力を補える分、装置を制御するために多量の冷却水を必要とし、かつ冷却用に用いた温排水を多量に廃棄することが可能な海岸線沿いに建てる必要がある。しかし今回の原発事故の場合においては、地震対応や不測の事態に対する連絡系統の混乱により結果として燃料棒の一部がメルトダウンを起こしたため、炉心へ海水を直接注水せざるを得ない状況となってしまった[11][12]。そのため、温排水は放射性物質により汚染されたことで容易に海への廃棄が出来ず、また塩分を含むために長時間装置内へ留めておくことが困難な状況となってしまった。そこで、この研究では海水からの除染方法として凝集剤を用いることを提案し、その方法として  $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  の添加を提案している。論文では疑似温排水として、放射性 Cs の存在が確認されたプールの水  $300 \text{ m}^3$  を使い、 $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  を20%含んだ試薬250 gおよび凝集剤50 gを添加した際の放射線量の変化を調べた。なお、プールの水を実験対象とした理由については、この実験が東日本大震災から9ヶ月経過してからの実施だったため、原子力発電所での事故後に自然環境下へ拡散した放射性 Cs が雨風等で洗い流されている可能性を示唆し、水の移動が少ないプールを用いることで実験値として正確な情報が得られるとしている。実験結果については、実験開始前は  $1116 \text{ Bq/dm}^3$  の放射線が確認されていたが、添加後は測定限界である  $10 \text{ Bq/dm}^3$  未満にまで減少することが確認されたことから、 $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  が液中の放射性 Cs に対して高い除染性能を発揮することが分かった。また、この実験では  $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  における問題点についても触れている。 $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  はシアン化物 (CN) の一種であるため、除染後の水に含まれる CN 濃度が上昇し環境省で定められている廃棄物に関する基準を上回った場合、除染した水の再利用が不可能になる可能性が考えられる。そこで、 $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  を20%含んだ凝集剤を用いて除染を行った際の海水における CN 濃度の測定を3回に分けて行った結果、測定回数を重ねるごとに CN 濃度が高くなることが分かった。なお、環境省が定めている一律排水基準では CN を  $1.0 \text{ mg/dm}^3$  以下にすることが定められており、今回の場合それぞれの測定結果が  $0.28 \text{ mg/dm}^3$ ,  $0.33 \text{ mg/dm}^3$ ,  $0.44 \text{ mg/dm}^3$  であったことから問題はないと言える。しかし、今回の CN 濃度上昇から  $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  を単純に利用するだけでは、放射性 Cs とは別の環境負荷を与える可能性が示唆された。なお、現在  $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  を用いた除染技術の研究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 の吸着という形で進められてい

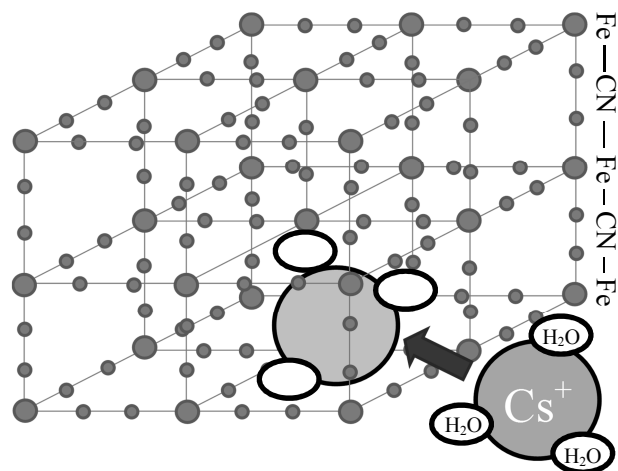


Fig. 1-1: Decontaminating scheme by prussian blue

## 1 章：緒言

る。放射性物質を吸着する除染布については原発事故が発生するかなり前から研究されていた[13]が、原発事故後は産業技術総合研究所によるプルシアンブルー粒子のナノ化や東京大学によるプルシアンブルー除染布の量産化[14]によって水中の放射性 Cs に対する除染技術は向上したと言える。

しかし、 $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  を用いた除染技術については高い性能を有しながら未だに研究レベルに留まっているのが実情である。その理由として推測されるのが限定的な使用環境である。詳細については付録 (2) で説明するが、 $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  を原料とするプルシアンブルーはアルカリ条件下においてフェロシアン化物イオンの放出が注意されている他、酸性条件下ではプルシアンブルーの崩壊が実験で確認されるなど、安定した水質条件では使用が難しいと考えられ、そのためか、福島第一原子力発電所の事故現場で使用されているのはゼオライト[15]を用いた逆浸透膜式 Cs 吸着装置となっている。これはゼオライトを含んだ吸着塔内に汚染水を流し、ゼオライトの持つイオン交換作用を利用して Fig. 1-2 のように Cs を吸着するといった物であるが、海水を含んだ汚染水に対しては除染効果が低い[16][17]、度々故障を起こす[18][19]、Cs 以外の放射性物質に対する吸着性能が乏しいなど、こちらも性能面および安全面において問題が存在している。なお、2013 年 3 月には多核種除去設備 (ALPS) を併設することでトリチウム以外の放射性物質 62 種に対する除染効果を高めることが決定、試験稼働を経て、同年 9 月以降には本格稼働となった[20]。しかし、こちらも装置の故障による停止が度々報告されている[21][22]ことから、福島の事故現場で用いられている手法には除染効果以前に不安定さが拭えない要素があると言える。

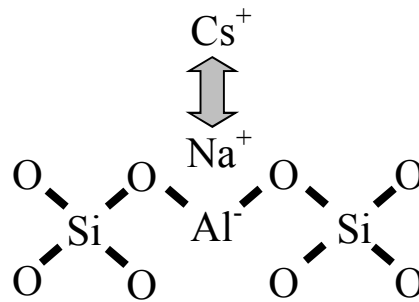


Fig. 1-2: Decontaminating scheme by zeolite

### 1.3 海底堆積汚泥におけるセシウム汚染の現状

1.2 に示した実験では、プール内に堆積する藻を堆積汚泥に置き換え  $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  を添加した際の放射線強度についても確認を行っている。添加濃度を 0.01%、0.02% および 20% に設定して実験を行った結果、堆積汚泥から測定される  $^{131}\text{I}$ 、 $^{134}\text{Cs}$  および  $^{137}\text{Cs}$  と推測される放射線はそれぞれ未検出であったことから放射性物質に対する除染は行われたと言える。しかし、堆積汚泥採取時に得られた処理水について調べたところ、 $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  の添加濃度が上昇するにつれて堆積汚泥から水中へと溶出される CN 濃度が増えることが分かり、測定値も添加濃度 0.01% に設定した場合であっても廃棄基準である CN 濃度  $1.0 \text{ mg/dm}^3$  を上回ることから、処理水の再利用が難しくなるといった問題も確認された。

そこで本研究では放射性物質の除染、特に長い半減期を有し、広範囲に飛散する可能性の高い放射性 Cs を除染する新たな方法について、化学的見地から検討することを提案、特に液相からの Cs 除染研究と比べて研究例が乏しい『海底堆積汚泥からの Cs 除染』につい

## 1 章：緒言

て注目した。

海底堆積汚泥から Cs を除染するにあたって海底堆積汚泥の成分分析を行ったところ、Cs 除染のヒントになりうる項目が見つかったので紹介する。千葉県船橋港で採泥した海底堆積汚泥を対象に、まず熱重量分析 (TG) を用いた有機物含有量の測定を行ったところ、Fig. 1-3 のようになった。この時、サンプルから付着水が蒸発する 100°C から有機物が燃焼によって消失するとされる 600°C までの重量減少量を有機物含有量として求めた結果、23.6% であることも分かった。また、粉末 X 線回折法 (XRD) を用いて海底堆積汚泥における成分分析を行った際には Fig. 1-4 のように無機物である二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) およびカイヤナイト ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) と推測される箇所のピークが強くなることが観察された。同時に、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による海底堆積汚泥の組成を調べた結果、Fig. 1-5 のようになり、ケイ素 (Si) や  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  が有するアルミニウム (Al) 以外にも無機物を含んでいることが分かった。これらのことから、海底堆積汚泥は有機物と複数の無機物との混合物であることが推測される。

中でも、本研究において注目したのが海底堆積汚泥内の有機物の存在である。有機物に関しては、過去に市販の酵素含有洗剤を用いて海底堆積汚泥の浄化実験を

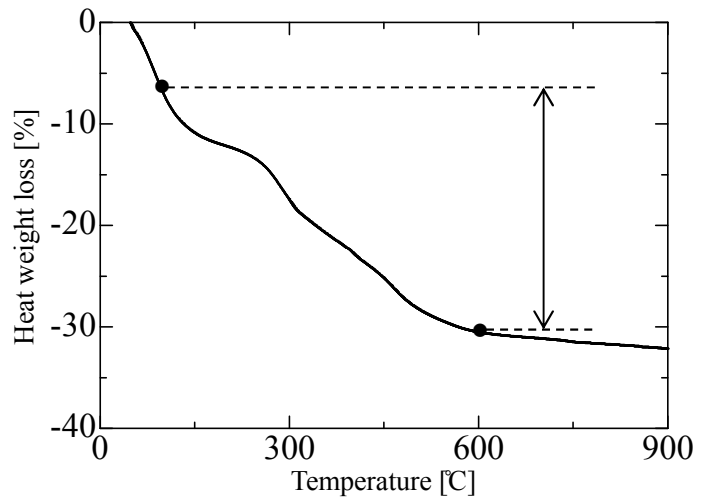


Fig. 1-3: Sea sludge's components by TG

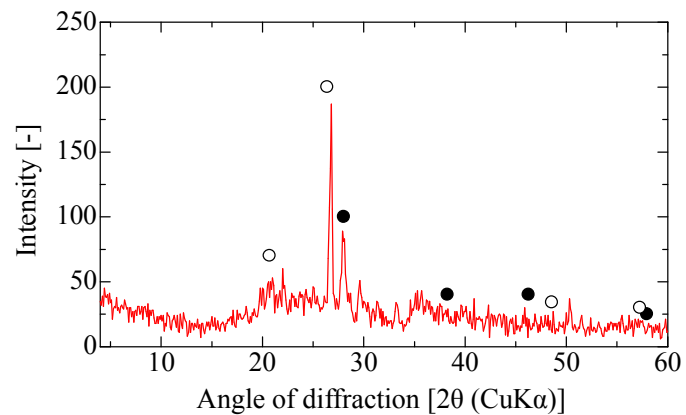


Fig. 1-4: Components in a typical sea sludge detected by XRD  
○:  $\text{SiO}_2$  ●:  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$

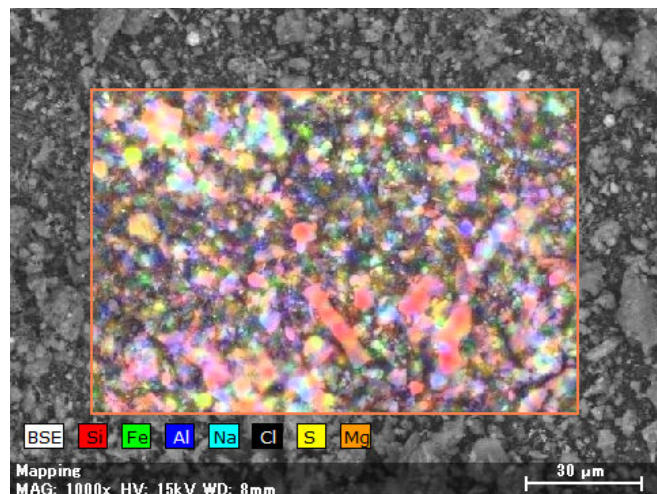


Fig. 1-5: Components in a typical sea sludge detected by EDX

## 1 章：緒言

行った際、リパーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼの酵素 3 種を含んだ洗剤では浄化効果が確認されたのに対し、アルカリセルラーゼを含んだ洗剤では浄化効果が乏しくなったことを確認している[23]。このことから、対象とした海底堆積汚泥はリパーゼやプロテアーゼのような酵素に分解されやすい動物性タンパク質を多く含んでいると推測されるが、有機物に関する詳しい成分分析は当時完了していなかった。そこで、本研究において赤外分光法 (IR) を用いた解析を行った結果、海底堆積汚泥におけるスペクトル値は Fig. 1-6 のようなピークを示し、特に有機酸の一種であるカルボキシル基 (-COOH) を示す吸収が強くなっていることが判明した。また、-COOH については混在する酸性官能基によって水素イオン ( $H^+$ ) が解離させられることで負電荷を発するようになり、 $Cs^+$  が吸着され、結果として -COO- $Cs$  として存在する可能性が指摘されているが、その一方で、吸着された  $Cs^+$  自体の結合も弱いため、別の吸着体への移動も可能との指摘もある[24]。

そこで、実験では  $Cs$  吸着体と化している可能性のある有機物を分解することで海底堆積汚泥から  $Cs$  を分離することを試みた。実験では実用化を考慮するにあたり、海底堆積汚泥からの  $Cs$  分離に関する判別方法について、環境省告示を参考にしようとした。しかし、第七号「廃棄物の事故由来放射性物質についての放射能濃度の測定方法 (平成 23 年 12 月 28 日)」や第五号「平成二十三年三月十一日に発生した東北地方太平洋沖地震に伴う原子力発電所の事故により放出された放射性物質による環境汚染への対処に関する特別措置法施行規則第二十四条第一項第三号の規定による地下水の水質検査の方法 (平成 24 年 1 月 27 日)」などを見ると、どれも  $^{134}Cs$  や  $^{137}Cs$  のような放射性  $Cs$  を対象としているため、測定方法もゲルマニウム半導体測定器の使用を定めている。それに対し、放射線障害防止法の関係で実験における放射性  $Cs$  の使用が無理であることから、実験では非放射性  $Cs$  である  $CsNO_3$  を用いている。そのため、ゲルマニウム半導体測定器による測定は不可能であり、また非放射性  $Cs$  に関しては環境省告示第十八号「土壌溶出量調査に係る測定方法を定める件 (平成 15 年 3 月 6 日)」を確認したが特に記載が無かったため、イオンクロマトグラフィーを用い、サンプルをろ過することで得られた液相中の  $Cs^+$  濃度について測定を行った他、EDX による固相中の  $Cs$  イオン残存率の測定についても行った。

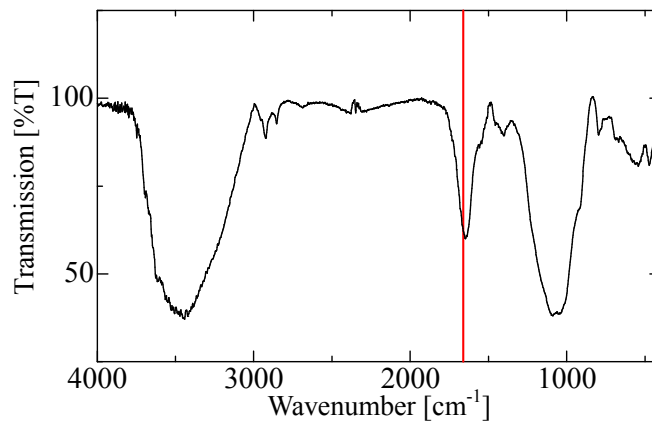


Fig. 1-6: IR spectrum for a typical sea sludge  
■: -COOH



(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

## 2.1 研究紹介：「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」

堆積汚泥からのCs除染研究として、本項ではマイクロバブルを用いた例を紹介する[25]。この研究では、堆積汚泥に対してCsが吸着する仕組みについて、堆積汚泥の表面上にCsが付着していると仮説を立て、堆積汚泥とCsを引きはがすために自身が過去に研究を行ったマイクロバブルと微生物活性剤を併用した堆積汚泥浄化システム[26]の適用を行っている。Fig. 2-1のような装置を用い、濃度100 ppmになるよう添加された、放射性Csと同位体であり、かつ非放射性である塩化セシウム(CsCl)を含んだ海底堆積汚泥1 kgを海水30 dm<sup>3</sup>中に加え、マイクロバブルの放出を行った。なお、実験条件についてはマイクロバブルの放出および水槽内の循環を行った条件をCase 1、マイクロバブルの放出は行わずに水槽内の循環のみを行った条件をCase 2、マイクロバブルの放出および水槽内の循環を一切行わなかった条件をCase 3と設定している。

海水中におけるCs<sup>+</sup>濃度の変化を確認した結果、Fig. 2-2のようにCase 1において海水中へのCs<sup>+</sup>溶出量が時間経過ごとに増えていくことが確認された。一方、Case 2およびCase 3においては海水中のCs<sup>+</sup>濃度が減少傾向を示し、特にCase 3では海水中のCs<sup>+</sup>濃度が0に近い値のまま時間が経過する結果となった。このことから、海水中のCs<sup>+</sup>は水流の有無にかかわらず堆積汚泥に吸着されることが確認された。なお、Cs<sup>+</sup>に対する堆積汚泥の吸着性能については当方でも測定しており、CsClと同様に放射性Csと同位体であり、かつ非放射性である硝酸セシウム(CsNO<sub>3</sub>)を濃度1000 ppmになるよう溶かした溶液20 cm<sup>3</sup>に対して堆積汚泥10 gを添加して攪拌した結果、Fig. 2-3のように時間を置かずとも65.1%も

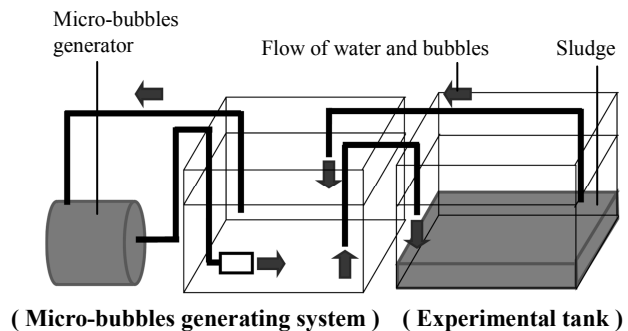


Fig. 2-1: Schematic illustration of sludge decontamination by micro-bubbles

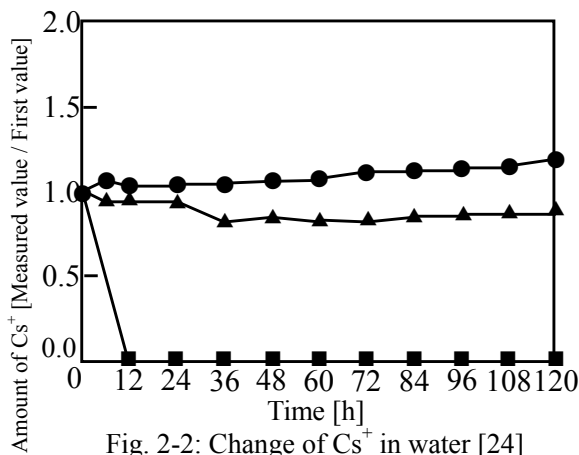


Fig. 2-2: Change of Cs<sup>+</sup> in water [24]

●: Use micro-bubbles and water flow (case 1)  
▲: Use water flow (case 2), ■: Nothing to use (case 3)

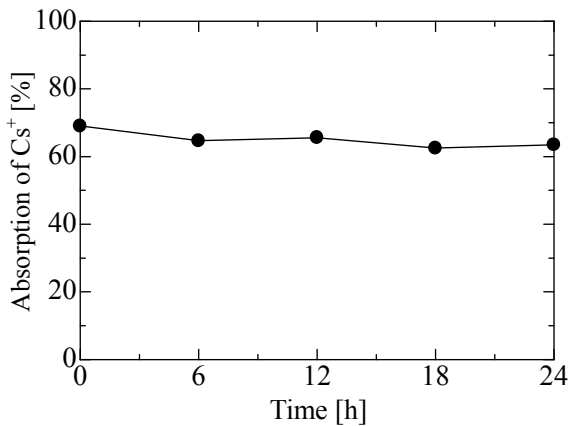


Fig. 2-3: Absorption of Cs<sup>+</sup> by the sea sludge

## 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

のCs<sup>+</sup>が吸着されることを確認している。また、Case 1の結果からマイクロバブルの添加によってCs<sup>+</sup>が海水中へ放出される傾向を示したことから、マイクロバブルの添加が除染に効果があるという考えが示唆された。

### 2.2 微生物活性を用いた海底堆積汚泥からのセシウム除染の検討

2.1における実験結果を受け、マイクロバブルの添加によって海底堆積汚泥に対してCs除染効果が働いた要因として、マイクロバブルが有する2つの効果のうちのどちらかが働いたと推察した。ひとつはマイクロバブルの添加によって活性化した好気性細菌による有機物分解の過程でのCs除染、またはマイクロバブルが有するヒドロキシラジカル(OH<sup>·</sup>)が持つ有機物分解性能によるCs除染である。この項では、前者の『好気性細菌によるCs除染』という考えを支持し、好気性細菌と同等の分解性能を有する嫌気性分解を用いたCs除染について検討を行った[27]。

Fig. 2-4のように、イオン交換水6 dm<sup>3</sup>に対して1.3で成分分析を行った物と同様に千葉県船橋港内で採泥した海底堆積汚泥200 gおよびCsNO<sub>3</sub> 100 ppmを添加した水槽を用意して実験を行ったが、水槽については2つ用意し、片方の水槽へは微生物活性剤を8 gを入れることで嫌気性生物の増殖に必要な嫌気性条件の形成を促し、もう片方には微生物活性剤を添加せず、それぞれ密閉した状態で10日間における溶液中のCs<sup>+</sup>濃度の変化を調べ、両条件の比較を行った。なお、上記の方法による嫌気性微生物の増殖法は、既往の研究においては酸素供給を行わずに微生物活性剤の添加のみを行った際、水槽内の溶存酸素が42時間後には測定下限値以下になった経験を参考としている[23]。

液相中のCs<sup>+</sup>濃度についてイオンクロマトグラフィーを用いて測定した結果、Fig. 2-5のように密閉と微生物活性剤の添加によって嫌気性分解を促した条件ではCs<sup>+</sup>が減少傾向を示し、逆に比較対象とした条件のほうがCs<sup>+</sup>に対する液中への増加傾向を示した。また固相中のCs<sup>+</sup>濃度についても、固相サンプルを硝酸(HNO<sub>3</sub>)で溶かした際に得られた溶液を対象にイオンクロマトグラフィーにて可能な限り測定を行った。その結果、Fig. 2-6のように嫌気性分解を促した条件においてCs<sup>+</sup>濃度が上昇傾向となる結果を示した。

また、この実験では液相中の硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)およびリン酸イオン(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)の増減についても調べた。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の測定については、海底堆積汚泥内に含まれる硫化水素(H<sub>2</sub>S)が浄化されSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>として液相へ放出されたとする推察から、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の測定については、リン(P)を含まない微生物活性剤添加に伴う液相中のP増加より微生物増殖とPの溶存量に関して関連性があるとの推察から由来しており、それぞれ測定項目



Fig. 2-4: Appearance of experiments

## 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

として選定した[26]。

本研究では、実験開始3日後、7日後および8日後において  $\text{SO}_4^{2-}$  および  $\text{PO}_4^{3-}$  の濃度を性状に測定することができた。そこで、各測定値を比較した結果、微生物活性剤を用いた条件は Fig. 2-7 のように上昇傾向を示していることが確認され、このことから微生物が増えていると推測された。また、 $\text{SO}_4^{2-}$  についても Fig. 2-8 のように嫌気性分解を促した条件の方が減少傾向を示していることから、水槽の密閉と微生物活性剤の添加によって嫌気性条件の生成が促されたと推測した。

しかし、想定していた嫌気性細菌による海底堆積汚泥からの Cs 除染が行われなかったことから、本研究では「嫌気性細菌を用いた微生物活性では、海底堆積汚泥からの Cs 除染を促せない」と結論付けた。

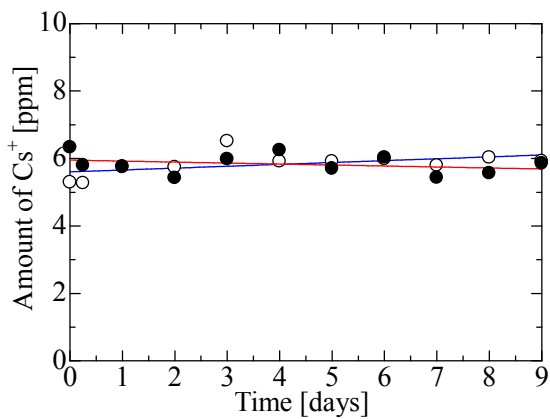


Fig. 2-5: Change of  $\text{Cs}^+$  in water

● : Use microorganisms activator  
○ : Noting to use

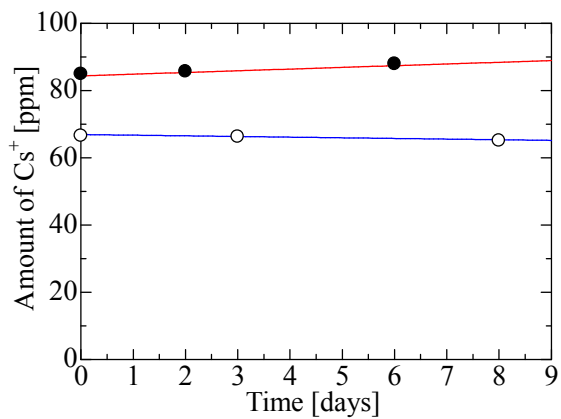


Fig. 2-6: Change of  $\text{Cs}^+$  in the sea sludge

● : Use microorganisms activator  
○ : Noting to use

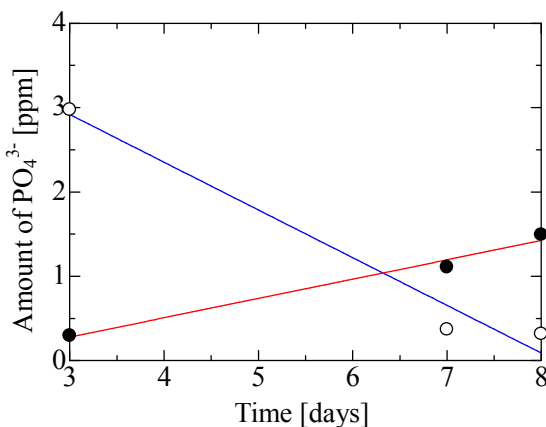


Fig. 2-7: Change of  $\text{PO}_4^{3-}$  in water

● : Use microorganisms activator  
○ : Noting to use

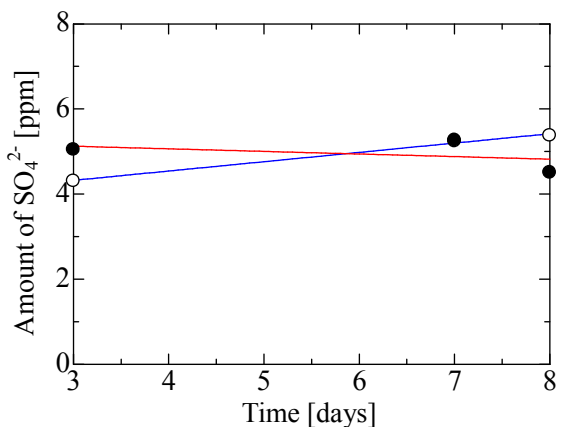


Fig. 2-8: Change of  $\text{SO}_4^{2-}$  in water

● : Use microorganisms activator  
○ : Noting to use

(3 章)

有機物分解を利用した  
海底堆積汚泥からの  
セシウム除染

### 3.1 過酸化水素水を用いた海底堆積汚泥からのセシウム除染の検討

2.2 での実験より、堆積汚泥からの Cs 除染に起因する要素が OH $\cdot$  である可能性が示唆された。また、過去に微生物活性剤とマイクロバブルを併用した海底堆積汚泥の浄化実験を行った際、当初は Fig. 2-1 のようにマイクロバブルを発生させる水槽と微生物活性を行う水槽を分けてはおらず、1つの水槽でマイクロバブルの発生および微生物活性を同時に行っていた。しかし、その場合では微生物活性が確認されず、後の調査でマイクロバブル放出時に微生物へのタンパク質分解性能が生じるということが分かった[28]。この時、分解性能を生じる要因となったのがフリーラジカルであり[29]、さらにそのフリーラジカルの正体が OH $\cdot$  であることが文献で指摘されている[30]。そこで、本研究では OH $\cdot$  による除染を試みたが、実験ではマイクロバブルからの OH $\cdot$  取得ではなく過酸化水素水 (H $_2$ O $_2$ ) の利用を提案した[31]。H $_2$ O $_2$  を用いた理由について、マイクロバブルのように発生装置を必要としないこと、また試薬として市販されているため入手しやすく、さらに濃度などの条件設定もしやすいことが挙げられ、これにより OH $\cdot$  に対する条件変化における除染効果の確認がしやすくなると考えた。

実験方法としては、Fig. 3-1 のように濃度がそれぞれ 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm になるよう CsNO $_3$  を添加した海底堆積汚泥 10 g を用意し、それらに対してイオン交換水または設定した濃度に希釈した H $_2$ O $_2$  を 20 cm $^3$  添加することで液相中へ放出される Cs $^+$  濃度の変化について調べた。海底堆積汚泥については 1.3 および 2.2 と同じく千葉県船橋港にて採泥した物を使用し、測定に際しては 2.2 と同様にサンプルをろ過することで得られた液相に対しイオンクロマトグラフィーを用いて測定を行った。固相サンプルについては、OH $\cdot$  による有機物分解の確認するため、本実験では TG によるサンプルから付着水が蒸発する 100 $^{\circ}$ C から有機物が燃焼によって消失するとされる 600 $^{\circ}$ C までの重量減少量の比較、OH $\cdot$  による Cs 除染効果および海底堆積汚泥への浄化効果の確認として、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による堆積汚泥内の Cs/ケイ素 (Si) および硫黄 (S) /鉄 (Fe) の変化の測定も行った。なお、EDX での測定項目を Cs/Si および S/Fe にした理由について、前者は Si の一種

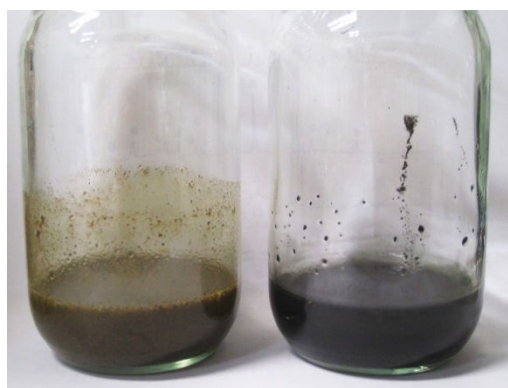


Fig. 3-1: Appearances of experiments  
Left: Use H $_2$ O $_2$ , Light: Use ion exchanged water

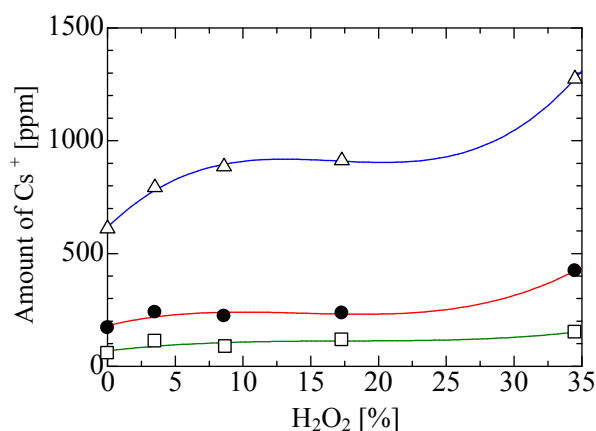


Fig. 3-2: Change of Cs $^+$  in water  
□: 500 ppm, ●: 1000 ppm, Δ: 2000 ppm

### 3章：有機物分解を利用した海底堆積汚泥からのセシウム除染

である二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) が砂分として海底堆積汚泥内に存在していることが 1.3 における XRD 測定結果より確認されており、かつ無機物であるため  $\text{OH}\cdot$  による変異の可能性が少ないこと、後者は海底堆積汚泥内において S が硫化鉄として存在している可能性が報告されているためである[32]。

$\text{H}_2\text{O}_2$  添加濃度を 0.0~34.5% に設定して実験を行った結果、液相中の  $\text{Cs}^+$  濃度は Fig. 3-2 のように  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加することでイオン交換水添加時よりも  $\text{Cs}^+$  溶出量が高くなった。特に、最も  $\text{Cs}^+$  濃度が高くなったのが  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 34.5% であり、濃度 3.5~17.3% における測定値の 1.29~1.90 倍を示すことが確認された。また、Cs 除染率についてはイオン交換水添加時が 17.1% ( $\text{CsNO}_3$  500 ppm 添加時) ~44.8% ( $\text{CsNO}_3$  2000 ppm 添加時)、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加濃度 3.5~17.3% では 25.6% ( $\text{CsNO}_3$  500 ppm 添加時における  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 8.6%) ~66.9% ( $\text{CsNO}_3$  2000 ppm 添加時における  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 17.3%) であったのに対し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加濃度 34.5% では 44.3% ( $\text{CsNO}_3$  500 ppm 添加時) ~93.5% ( $\text{CsNO}_3$  2000 ppm 添加時) の Cs 除染効果を示す結果となった。この時、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 34.5% における測定値が突出した結果について調べた結果、サンプル内の pH が影響している可能性が示唆された。これは、一章でも紹介したように海底堆積汚泥内には有機物として  $-\text{COOH}$  が存在しており、末端に存在する水素イオン ( $\text{H}^+$ ) が離れることでマイナスの電荷を有するカルボキシル陰イオン ( $-\text{COO}^-$ ) が生じ、さらに  $\text{H}^+$  が結合していた箇所へ  $\text{Cs}^+$  が置換する形で吸着することで海底堆積汚泥に Cs が蓄積する可能性を指摘したが、別の論文では赤土を例に挙げ、有機物の周囲を水酸化物イオン ( $-\text{OH}^-$ ) が取り囲むようにして存在し、それらが  $\text{Cs}^+$  を吸着していると指摘している[33]。また、この論文では赤土の等電点 (Point of Zero Charge, 以下  $\text{pHpzc}$  と表記) にも触れ、 $-\text{OH}^-$  は液相中の pH が  $\text{pHpzc}$  以下になると特性が変化し、負電荷を引き付ける  $-\text{OH}_2^+$  へと変化することも報告している[33]。このことから、海底堆積汚泥から  $\text{Cs}^+$  を除染するにあたり、海底堆積汚泥における  $\text{pHpzc}$  を調査し、それ以下の pH に調整することが必要と考えた。そこで今回測定した液相サンプルの pH を調べた結果、Fig. 3-3 のように添加する  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度が増えるにつれて pH が減少することが分かり、特に  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 34.5% における pH が 3.5~3.6、および  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 17.3% における pH が 4.1~4.4 であったことから、この前後の数値に  $\text{pHpzc}$  が存在し、海底堆積汚泥からの  $\text{Cs}^+$  除染を促したと推測される。また、本研究ではゼータ電位の測定を用いた  $\text{pHpzc}$  の判定についても試みており、緩衝溶液 pH4.0 に対してはマイナスの電荷を、緩衝溶液 pH2.5 に対してはプラスの電荷をそれぞれ有する結果となったことから、pH2.5~4.0 の間に  $\text{pHpzc}$  が存在することが示唆された。しかし、海底堆積汚泥自体が不均一な物質構成であるために、 $\text{pHpzc}$  の断定

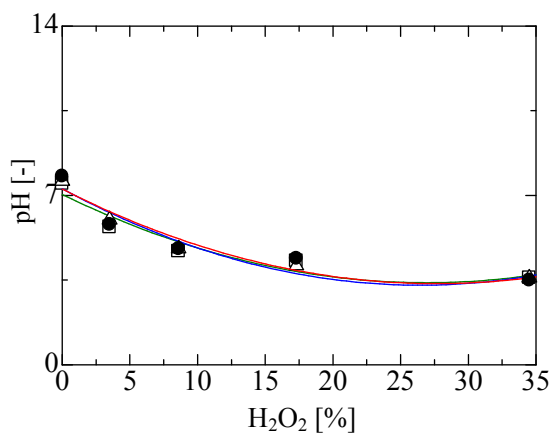


Fig. 3-3: Change of pH in water  
□: 500 ppm, ●: 1000 ppm, △: 2000 ppm



### 3章：有機物分解を利用した海底堆積汚泥からのセシウム除染

までには至らなかった。この他、pHpzcの簡易測定方法として緩衝溶液中にサンプルを溶かし、沈殿にかかる時間から pHpzc を判断する実験を行った。これは液相中の pH が pHpzc に近いほど固相中の電荷が安定するために沈殿しにくくなり、逆に pHpzc に遠いほど電荷の陰陽が明確になるため沈殿しやすくなる現象を利用したものである。その結果、Fig. 3-4 および Fig. 3-5 のように pH1.2 ~1.4 は液相と固相が完全に分離したのに対し、pH2.2, pH2.4, pH3.2, pH4.0 は1時間経過しても固相と液相の分離に時間がかかり、特に Fig. 3-4 における実験では pH2.4 が、Fig. 3-5 における実験では pH4.0 が最も分離しにくい結果となった。以上の結果を踏まえ、本論では pH を少なくとも 4.0 以下に設定することが海底堆積汚泥からの Cs 除染において必要と判断した。なお、有機物については pHpzc 以下となると等電点沈殿と呼ばれる現象を起こすことも確認されており、pH1.2 および pH1.4 で起きた沈殿はこの現象が関わっていると推測される。しかし、等電点沈殿に関連して文献調査を行った際、この現象を利用したモッツァレラチーズにおいては pH5.2 を基準[34]とし、それよりも高い pH では粘性が増え、逆に pH5.2 以下では粘性が

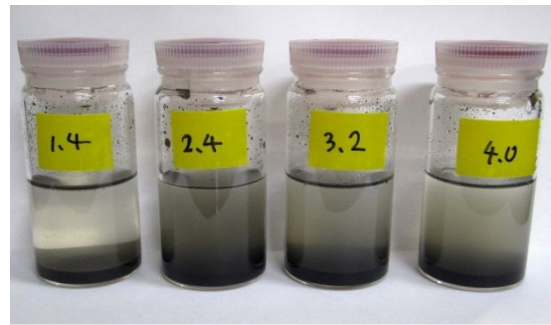


Fig. 3-4: Convenient test on pHpzc of sea sludge (1)

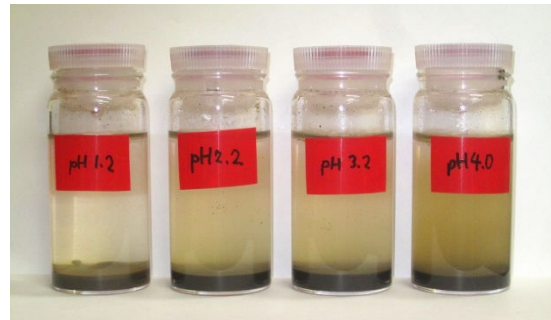


Fig. 3-5: Convenient test on pHpzc of sea sludge (2)

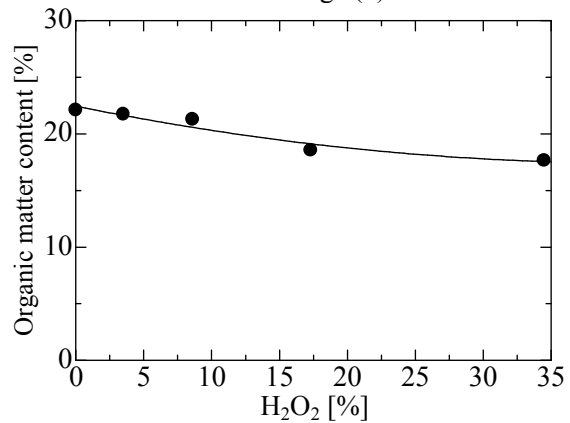


Fig. 3-6: Change of organic matter content in sea sludge

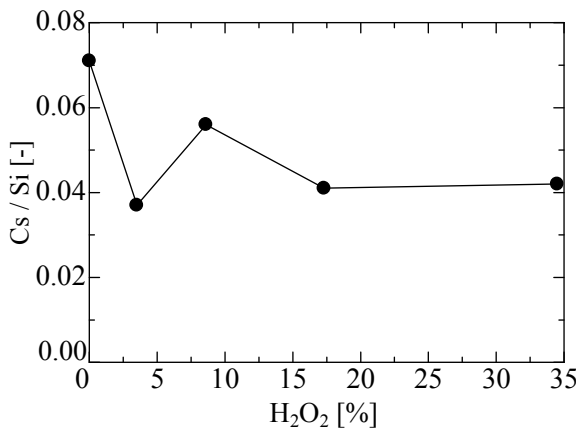


Fig. 3-7: Change of Cs / Si in sea sludge

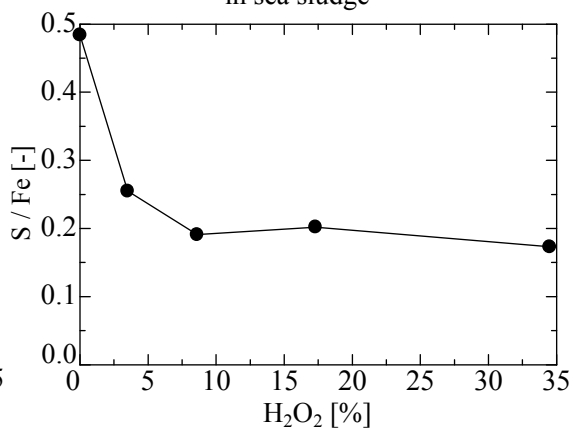


Fig. 3-8: Change of S / Fe in sea sludge



### 3章：有機物分解を利用した海底堆積汚泥からのセシウム除染

低下する現象を報告している[35]。この報告を踏まえ、本研究では海底堆積汚泥内の有機物が pH1.2 および pH1.4 では粘性の低下によって沈殿しやすくなり、それ以外の条件では一定上の粘性を有することで水中に長く留まったと判断した。

空気雰囲気下における TG を用いた各サンプルにおける有機物残量の測定結果は Fig. 3-6 の通りである。このことから、 $H_2O_2$  の添加濃度が増えるにつれて有機物に対する分解性能が増えていることが分かり、フリーラジカルである  $OH\cdot$  による有機物分解が海底堆積汚泥に対して発揮されていると言える。

また、EDX による Cs/Si および S/Fe の結果は Fig. 3-7 および Fig. 3-8 の通りである。Cs/Si については、 $H_2O_2$  を添加した際の数値が無添加における数値を下回ることから、 $H_2O_2$  の添加によって海底堆積汚泥内から Cs が除染されていることが分かる。また S/Fe についても  $H_2O_2$  の添加濃度が増えることによってその数値が減少していることから、 $H_2O_2$  の添加によって S が海底堆積汚泥から分離されたことも確認された。なお S については、 $H_2O_2$  添加時に発生した酸化イオン ( $O^2$ ) と反応し、 $SO_4^{2-}$  として液相中へ放出されたと本論では判断した[23]。

#### 3.2 アルカリ加水分解を用いた海底堆積汚泥からのセシウム除染の検討

3.1 の実験結果より、Cs 汚染された海底堆積汚泥に対し  $H_2O_2$  を添加することで、海底堆積汚泥内の  $Cs^+$  を液相へと放出させるだけでなく、S の除去も行うことが分かった。また、TG を用いた有機物分解性能の測定結果より、海底堆積汚泥内の有機物が  $H_2O_2$  の添加によって分解されていることも確認された。そこで、本項では海底堆積汚泥からの有機物分解に注目し、 $H_2O_2$  添加とは別の有機物分解を用いた際の除染効果について調べ、また  $H_2O_2$  添加時との比較を行った。

実験方法については、3.1 と同様に濃度が 1000ppm になるよう  $CsNO_3$  を添加した堆積汚泥 10 g を用いるが、有機物分解について今回はアルカリ加水分解を採用した。これは、 $H_2O_2$  による除染に関して、フリーラジカルを用いた有機物分解だけでなく、 $-COO-Cs$  における末端の  $Cs^+$  を  $H^+$  へ再置換させる酸化作用が働いた結果とも考えている。そこで、酸化とは異なる方法を用いることで Cs 除染効果における明確な変化が表われるかを確認するため、水酸化作用を有するアルカリ加水分解による実験を提案した。各サンプルに対しては、イオン交換水または設定した濃度に希釈した水酸化ナトリウム水溶液 ( $NaOH_{aq}$ ) を  $20\text{ cm}^3$  添加し、完成した試料を Fig. 3-9 のように 1 時間湯煎することで液相中へ放出される  $Cs^+$  濃度の変化を調べた。また本項では、アルカリ加水分解に



Fig. 3-9: Appearance of experiments

### 3章：有機物分解を利用した海底堆積汚泥からのセシウム除染

よる Cs 除染性能を細かく確認するため、2回に分けて実験を行った。

NaOHaq の濃度について、1回目は0~8.0% (0~2.0 mol), 2回目は3.1で使用した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と同じ0~34.5% (0~8.6 mol) に設定して実験を行った結果、液相中の Cs<sup>+</sup>濃度は Fig. 3-10 および Fig.3-11 のようになった。1回目の実験では、NaOHaq の濃度が上がるにつれて液相へ放出される Cs<sup>+</sup>の濃度が上昇される傾向が確認された。その一方で、2回目の実験では濃度 8.6%以上になると液相への Cs<sup>+</sup>溶出量にあまり差が出なくなることも確認された。なお、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 使用時とアルカリ加水分解における Cs 除染能力を比較するため、Fig. 3-12 のように無添加における数値を1とし、同じ濃度設定となっている2回目のアルカリ加水分解実験における結果と 3.1 の結果について添加濃度の数値より比較した結果、高濃度条件下では分解性能における差が

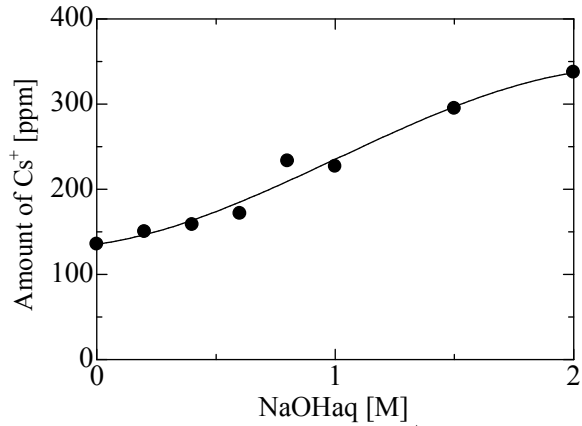


Fig. 3-10: Change of Cs<sup>+</sup> in water

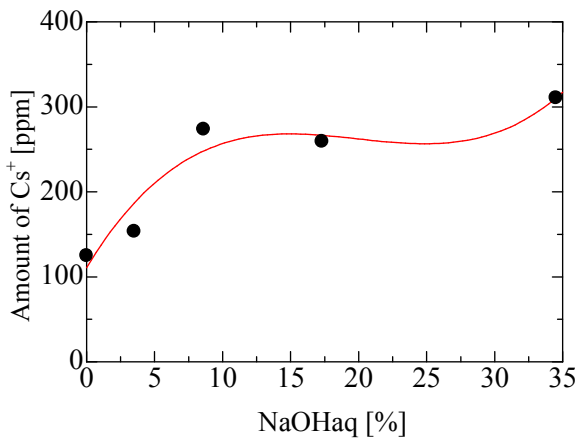


Fig. 3-11: Change of Cs<sup>+</sup> in water

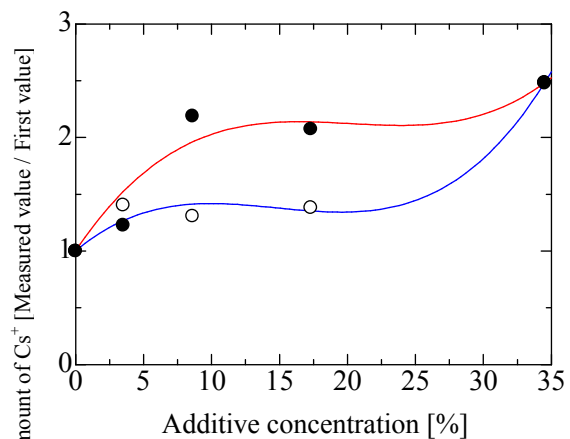


Fig. 3-12: Comparison of decontamination

●: NaOHaq, ○: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

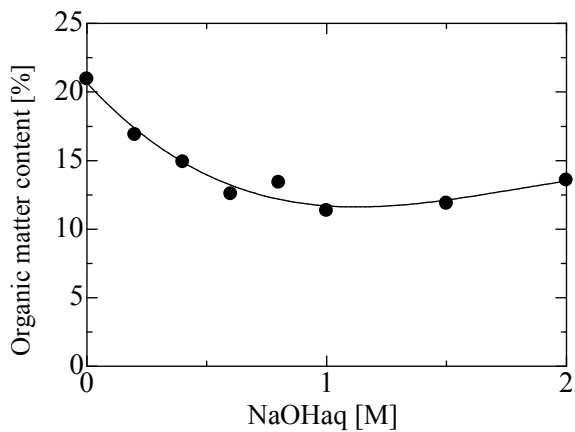


Fig. 3-13: Change of organic matter content in sea sludge

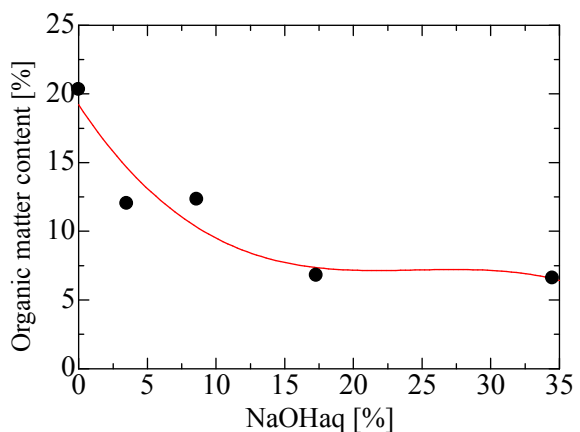


Fig. 3-14: Change of organic matter content in sea sludge

### 3章：有機物分解を利用した海底堆積汚泥からのセシウム除染

ほとんど無くなるのに対し、低濃度においてはアルカリ加水分解のほうが  $\text{H}_2\text{O}_2$  使用時と比べて分解性能が高くなる結果となった。

また、TG によるアルカリ加水分解実験後の海底堆積汚泥内に残存する有機物含有量の測定を行った結果、Fig. 3-13 および Fig. 3-14 のようになり、 $\text{H}_2\text{O}_2$  使用時では無添加から最大で 4.5% の減少率だったのに対し、アルカリ加水分解実験 1 回目は最大で 9.6%、 $\text{NaOHaq}$  濃度が上昇した 2 回目では最大で 13.7% の減少率が確認された。このことからアルカリ加水分解のほうが  $\text{H}_2\text{O}_2$  使用よりも有機物に対する高い分解性能を有していると言える。

この他、実験では有機物分解による海底堆積汚泥の変化を明確にするため、IR による比較を行った。実験開始前の海底堆積汚泥、3.1 で作成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  無添加、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加濃度 34.5%、そして今回の実験で作成した  $\text{NaOHaq}$  添加濃度 34.5% を対象に比較を行った結果、Fig. 3-15 のようなスペクトルの変位を見せた。特に  $-\text{COOH}$  については、 $\text{H}_2\text{O}_2$  無添加および  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加濃度 34.5% のサンプルでは分解前の堆積汚泥と同様に強い吸収を示していることが確認されたが、 $\text{NaOHaq}$  添加濃度 34.5% のサンプルでは  $-\text{COOH}$  の吸収が弱まっていることが確認された。また、 $\text{NaOHaq}$  添加濃度 34.5% のサンプルにおける全体の波長を見ると、メチレン基 ( $-\text{CH}_2-$ ) の吸収が確認されないなど、他の条件と比べて大きく異なる変動を見せていることが分かる。さらには、IR 測定以前にろ過して得られた固相サンプルにおける粘性が  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加時と比べて明らかに高い様相を見せたことから、アルカリ加水分解は海底堆積汚泥の性質を大きく変えてしまう可能性が考えられ、またアルカリ加水分解を用いて Cs 除染を行えたとしても単純に除染後の海底堆積汚泥を自然界に戻すのが難しくなる可能性についても示唆された。

アルカリ加水分解による除染における問題点に関しては他にも存在する。EDX により実験サンプル中における Cs / Si および S / Fe における数値変化を調べたところ Fig. 3-16~3-19 のとおりとなった他、2 回目の実験で得られた結果を 3.1 で行った EDX による実験結果と、初期値を 1 として比較したところ Fig. 3-20 および Fig. 3-21 のようになった。Cs / Si につい

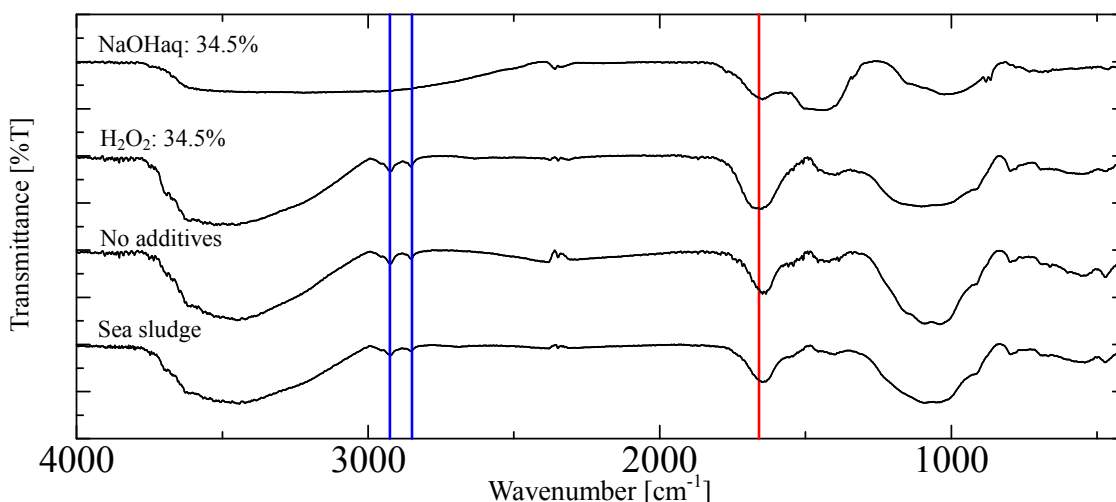


Fig. 3-15: IR spectra for treated sea sludge

■:  $-\text{COOH}$    ■:  $-\text{CH}_2-$

3章：有機物分解を利用した海底堆積汚泥からのセシウム除染

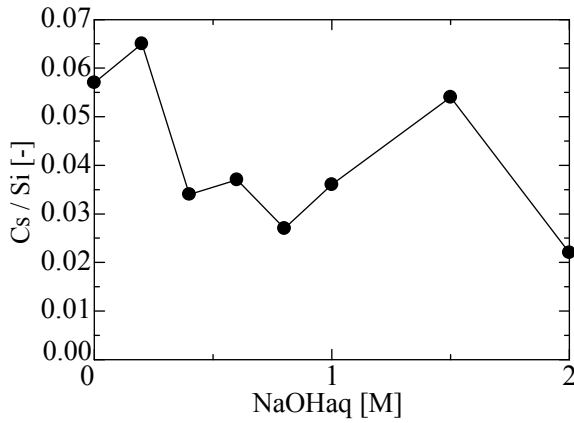


Fig. 3-16: Change of Cs / Si in sea sludge

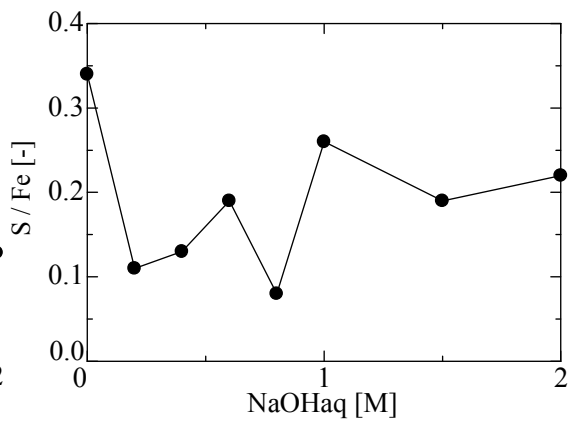


Fig. 3-17: Change of S / Fe in sea sludge

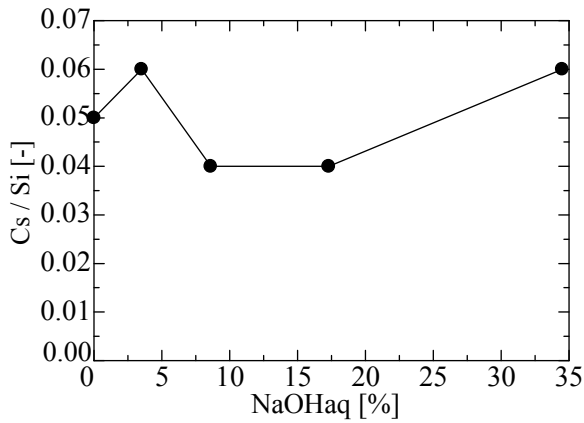


Fig. 3-18: Change of Cs / Si in sea sludge

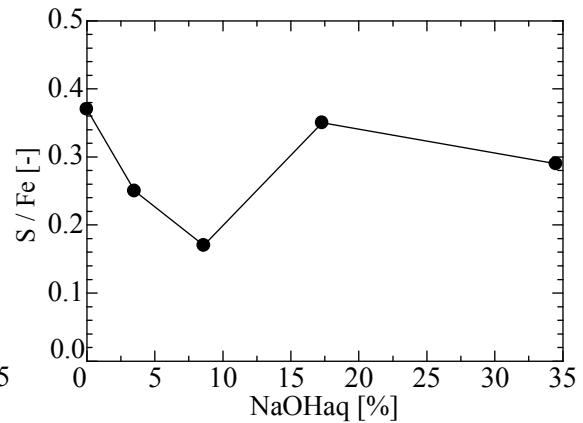


Fig. 3-19: Change of S / Fe in sea sludge

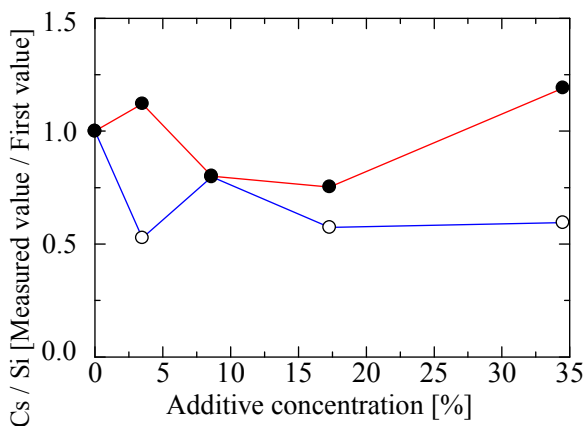


Fig. 3-20: Comparison of Cs / Si in sea sludge

●: NaOHaq, ○: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

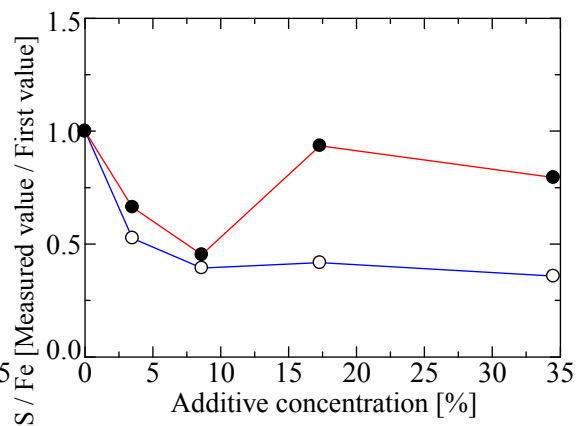


Fig. 3-21: Comparison of S / Fe in sea sludge

●: NaOHaq, ○: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 3章：有機物分解を利用した海底堆積汚泥からのセシウム除染

では、数値の推移が上下動しているために  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加時と比較して明確な Cs の減少が液相と比べて確認しにくい結果を示した。これについて、 $\text{H}_2\text{O}_2$  使用時は  $-\text{COO}-\text{Cs}$  として有機物内に存在する  $\text{Cs}^+$  に対し、有機物分解を行う過程で末端の  $\text{Cs}^+$  の結合を  $\text{H}^+$  へと再置換を促すことで  $\text{Cs}^+$  の放出を図っていると考えられる。これに対し、アルカリ加水分解の場合は有機物分解の過程で  $\text{NaOHaq}$  に含まれる  $\text{Na}^+$  が  $\text{Cs}^+$  と置換されていると推測される。また、残った  $\text{OH}^-$  についても  $\text{Cs}^+$  と水中で結合することで海底堆積汚泥内に水酸化セシウム一水和物 ( $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) となり、海底堆積汚泥内に残存するといった特殊なメカニズムが推測される。しかし、以上の実態に関しては未解明な点が多いため、仮説とした。しかし、IR の項にて指摘した固相サンプルにおける粘性の増加について、上記メカニズムからの派生によって鹼化と呼ばれる石鹼 ( $\text{R}-\text{COO}-\text{Na}$ ) の生成が行われたとも推測され、その結果として固相サンプルにおける粘性増加が起きた可能性については否定できないことについても付け加えておく。

この他、EDX における測定結果に関して S/Fe については、アルカリ加水分解には  $\text{H}_2\text{O}_2$  のような  $\text{SO}_4^{2-}$  化を促す要素が無いため、 $\text{NaOH}$  濃度 17.3% 以降は数値が上昇したと推測される結果が示された。

さらに、実験 2 回目において液相中の pH を計測したところ、最大で 12.9 と強アルカリ性を示した。この時、Fig. 3-22 のように 3.1 の結果と比較すると、 $\text{H}_2\text{O}_2$  無添加と濃度 34.5% における pH の差が最大で 4.3 であったのに対し、 $\text{NaOH}$  無添加と濃度 34.5% における pH の差が最大で 5.3 となることが分かった。このことから、アルカリ加水分解は  $\text{H}_2\text{O}_2$  使用時と比べて液相における取り扱い時の危険性が増している可能性についても示唆された。

以上の結果から、本論において海底堆積汚泥から Cs を除染する際、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を用いることがアルカリ加水分解と比べて性能面および安全面から見て最適であるという結果となった。しかし、実海域を考慮した場合、海域へ高濃度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  大量添加を行うことは現実的ではない。そのため、本研究で得られた  $\text{H}_2\text{O}_2$  に含有される  $\text{OH}\cdot$  を用いた海底堆積汚泥からの Cs 除染効果を現実的なシステムに再構成する必要があると判断した。

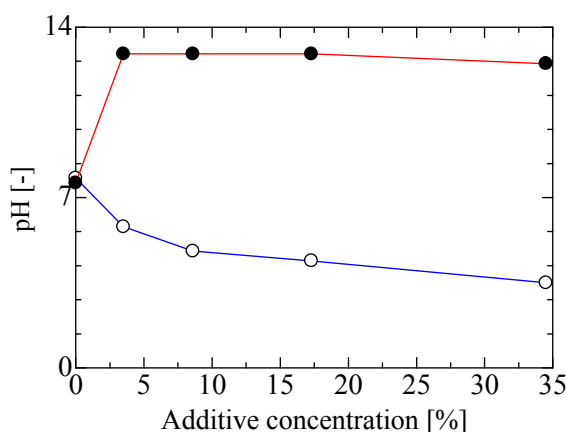


Fig. 3-22: Comparison of pH in water

●: NaOHaq, ○:  $\text{H}_2\text{O}_2$

(4 章)  
結言

## 4 章：結言

### 4.1 実験結果総括

Cs 汚染された海底堆積汚泥について、その原理は海底堆積汚泥内の有機物が持つ-COOH において末端の  $H^+$  が  $Cs^+$  と置換されたことに起因すると考えられ、このことから  $Cs^+$  と  $H^+$  を再置換させる何らかの方法を行うことが海底堆積汚泥からの Cs 除染に有効であると判断、本研究では既往の研究例としてマイクロバブルを用いた Cs 除染に注目した。当初、マイクロバブル添加による好気性細菌の活性化が海底堆積汚泥における有機物分解および Cs 除染に起因したと仮定し、さらに純粋な微生物活性のみの 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細菌による Cs 除染を試みた。

しかし、嫌気性細菌による微生物活性を用いた Cs 除染を行うため、Cs 汚染された海底堆積汚泥の存在する環境を嫌気性条件下に置いた結果、海底堆積汚泥内の Cs 含有量が除染されるのではなく増加傾向を示す結果となった。このことから微生物による Cs 除染、特に嫌気性微生物による除染は難しいと判断した他、マイクロバブルに関しては添加時に発生する  $OH\cdot$  が海底堆積汚泥における有機物分解および Cs 除染に関わったという新たな仮説を立てた。

そこで、本研究では有機物分解の方法として  $H_2O_2$  の添加および  $NaOH$  を用いたアルカリ加水分解に注目、その結果どちらの方法も海底堆積汚泥に含有される  $Cs^+$  を液相へ放出することに成功し、最終的には  $H_2O_2$  による海底堆積汚泥からの Cs 除染が性能面および安全面で最適であると判断したが、3.2 でも書いたように、海域へ高濃度の  $H_2O_2$  を大量に添加することは現実的ではないため、本研究で得られた  $H_2O_2$  に含有される  $OH\cdot$  を用いた海底堆積汚泥からの Cs 除染効果を現実的なシステムとして再構成する必要があると考えた。これについては、本研究の根幹となっているマイクロバブルの利用に再注目し、海域へのマイクロバブル放出を用いた除染システムの構築が必要であると考えているが、海域の環境条件等によっては海底堆積汚泥の浚渫作業および高濃度  $H_2O_2$  添加が可能なプラントの構想も視野に入れている。

また、今回の実験における Cs 除染率について最大で 93.5% を記録したが、海底堆積汚泥に添加した全ての Cs を完全に回収するまでには至らなかった。この要因を再度調査するにあたり、本研究では「Cs は海底堆積汚泥内の有機物に吸着された」としてきたが、ゼオライトの例があるように無機物における Cs 吸着量を明かす必要があると考えた。そこで、3.1 で用いたサンプルに対して  $600^\circ C$  で 30 分間の焼成を行い、無機物のみ状態にした時の EDX による測定を行った。なお、有機物については焼成によって消滅し、また Cs も有機物焼成時に発生する焼成ガスと

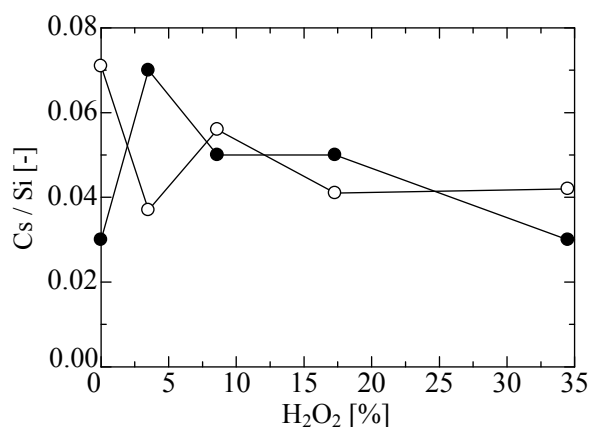


Fig. 4-1: Comparison of Cs / Si in sea sludge

●: After firing, ○: Before firing

#### 4 章：結言

もに空気中へ廃棄されたとそれぞれ仮定して測定を行っている。その結果、Fig. 4-1 のように無機物中にも Cs が吸着していることが分かった。また、Cs を含んだ有機物が多く存在する H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 無添加では無機物中の Cs は少ないが、濃度 3.5% の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した際には有機物の分解によって無機物と比較した Cs 含有の割合に逆転が生じ、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加濃度 8.6% 以降は有機物の有無にかかわらず近似した Cs 含有率を示す、つまり全ての Cs が有機物のみ吸着された訳ではなく無機物へも吸着されたことが示唆された。この結果を今回の研究結果と総合すると、海底堆積汚泥内の有機物は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を濃度 8.6% 以上添加することで含有する Cs を有した有機物を分解することが出来、また H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 34.5% のように pHpzc を考慮した pH 調整を行えば Cs 溶出の向上を促すことが可能と推測される。しかし、現状のままではまだ Cs が無機物に残存しているため、完全な除染を行うには無機物に対する処理についても検討する必要があると言える。

#### 4.2 今後の展望

福島第一原子力発電所での事故から 3 年半が経過し、その間に飛散した放射性 Cs の一種である <sup>134</sup>Cs は半減期を迎えたが、<sup>137</sup>Cs についてはまだ危険性が残っている状態となっている。また、放射性物質の飛散問題 [36] や汚染水対策の不備 [37] 等は現在までも続いており、今後放射性 Cs に対して多様な対策が必要になると考えられる。この問題と並行して、これまで使用されていた原子力発電の使用が見直され、新たに環境負荷の少ない太陽光や風力といった再生可能エネルギーの利用が注目されているが、運営の不備や事故といった問題が発生しているのが現状である [38][39]。また、福島での事故後は原子力発電所再稼働にあたって慎重になっている [40][41] ため、再びエネルギー源として多用するのが難しいのも現状となっている。

そこで、上記の問題を解決するための案として提言するのが、Fig. 4-2 のようなシステムでの、原子力発電所が存在する湾内におけるマイクロバブル発生装置を導入した海洋農場の併設、海藻を用いたバイオエタノールの生成およびエネルギー源と

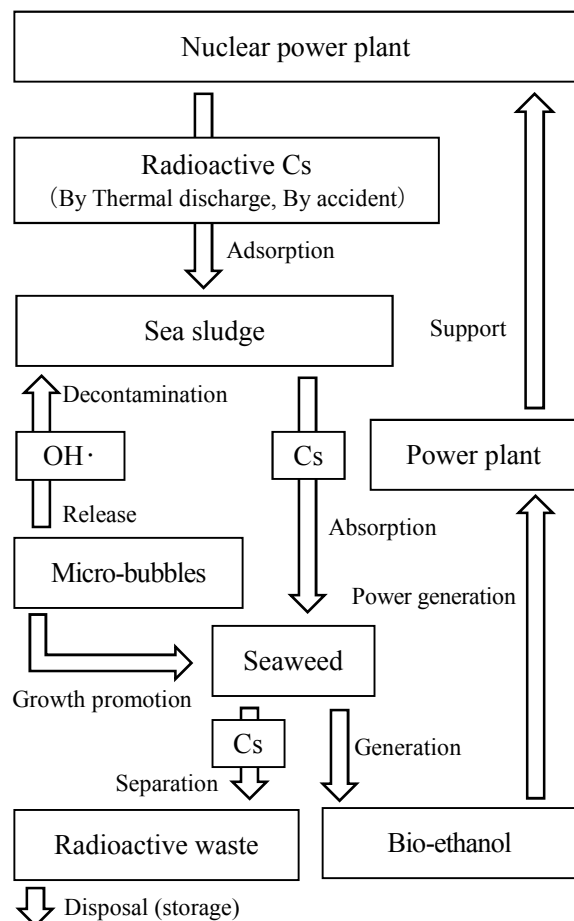


Fig. 4-2: Realistic decontamination system by hydroxyl radical (1)



#### 4 章：結言

しての利用である。これは、本研究で提言した『OH $\cdot$ を用いた、Cs 汚染された海底堆積汚泥からの有機物分解による Cs 除染システム』を現実使用可能な物とするため、既往の海洋農場検討案[42][43][44]を参考に再構成した一案であり、湾内へのマイクロバブル放出を行うことで、事故に限らず原子力発電所から排出される温排水から堆積する可能性のある放射性 Cs についても海底堆積汚泥にため込む可能性が薄まり、海底堆積汚泥への環境影響負荷は抑えられると検討している。また、放射性 Cs を海底堆積汚泥から液相中へ放出させるだけでなく、液相中の Cs を右図のように海藻類に吸収させる[45]ことで湾内全体の Cs 汚染を抑えられると考えられる。なお、海藻については温排水が排出される環境でも成長について問題は無いという指摘が既にある[46]、またマイクロバブルを用いるため海藻の育成に最適な好気性環境の形成を促せると検討している。最終的には成長した海藻を回収後、バイオエタノールと放射性廃棄物に分離し、エネルギー源としての利用および廃棄物の縮小化を行うことを目的とすることで、原子力発電における環境負荷に対する補助、新たなエネルギー源としての提案になることも検討している。

この他、海底堆積汚泥からの Cs 除染に特化する場合、Fig.4-3 のように浚渫を用いて Cs 汚染された海底堆積汚泥を水域から引き揚げ、直接 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加することが可能なプラントを建設することで、本研究で提案した浄化技術を大きく改変することなくシステムに組み込むことが可能になるとも考えている。

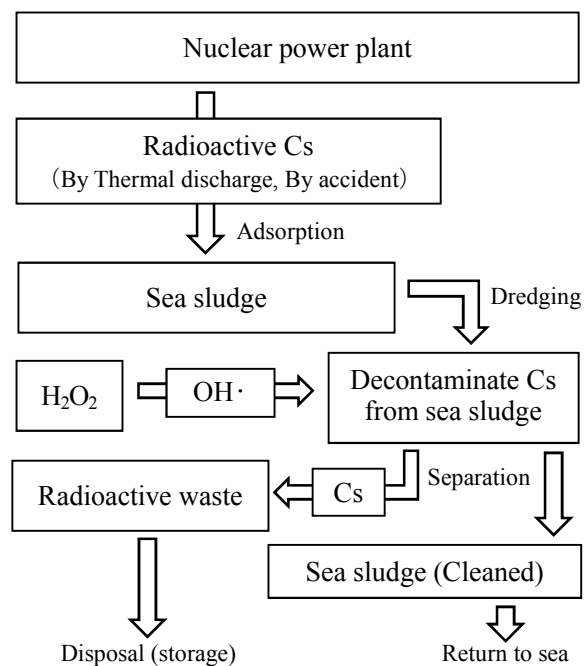


Fig. 4-3: Realistic decontamination system by hydroxyl radical (2)

(付録 (1))

有機物分解を利用した  
海底堆積汚泥からの  
セシウム除染における時間の考慮

3.1 では、過酸化水素水を添加してすぐのサンプルにろ過を施し、測定対象としていた。しかし、添加した後に一定時間の間隔を空けることによってセシウム除染効果に対し何らかの変化が発生すると予想し、付録 (1) では過酸化水素水添加から 0 時間、6 時間、12 時間、18 時間、24 時間経過した時の変化を調べた。

付録 (1) : 有機物分解を利用した海底堆積汚泥からのセシウム除染における時間の考慮

3.1 では、 $H_2O_2$  の添加または NaOHaq によるアルカリ加水分解を用い、Cs を含んだ海底堆積汚泥から Cs の除染を行った。各実験について、 $H_2O_2$  添加による実験では  $H_2O_2$  を添加してすぐの物をサンプルに固相と液相に分離し、アルカリ加水分解についても湯煎に 1 時間用いる以外は即座にろ過を行っていた。これに対し「サンプルをすぐではなく、一定時間置いてから回収することで液相および固相への Cs 除染効果に何らかの影響が出るのでは？」という意見があると思われるが、結論から言えば大きく変化は出なかった。

3.1 で紹介した実験では、 $CsNO_3$  を 1000 ppm 含んだ海底堆積汚泥に対し濃度 0.0~34.5% の  $H_2O_2$  を添加し、0~24 時間の攪拌時間を与えて液相中の  $Cs^+$  濃度変化についても調べた。なお、結果について各条件における測定値を比較しやすくするため、0 時間後における測定値を 1 とし、以降の測定結果を 0 時間後の数値で割った値を近似式化して比較したところ、各条件におけるグラフの推移は Fig. A1-1 のような変化を見せた。この時、度 34.5% の  $H_2O_2$  を添加した時、グラフの推移が水平に近い動きを見せ、また濃度 17.3% では 18 時間後にて、濃度 8.6% では 12 時間後にて、濃度 3.5% では 6 時間後にてグラフ上にピークが確認された。このことから、海底堆積汚泥に対する  $H_2O_2$  の除染効果には経過時間によって変化が表わることが分かった。しかし、除染効果については濃度 8.6% におけるピークが 0 時間後の 1.7 倍、濃度 17.3% におけるピークが 0 時間後の 1.5 倍に留まっていることから、時間経過の考慮による除染効果の増大は望めないと推測した。

また、3.2 においても時間経過による液相への  $Cs^+$  溶出量の変化を調べた。しかし、濃度 17.3% 以上の NaOHaq を与えた条件ではアルカリ性が強まったためか、ろ過を行った際にフィルター内に設置したニトロセルロース製の膜が溶解し、ろ過が出来ない事態に陥ったため、辛うじて液相の採取が可能であった NaOHaq 濃度 3.5% および NaOHaq 濃度 8.6% のサンプルを 0 時間後と 24 時間後で比較した。その結果、Table A1-1 のような結果を示し、時間経過によって海底堆積汚泥からの  $Cs^+$  溶出量が高くなることが分かったが、特に大きく数値差が出る訳ではなかったため、本研究では特に時間を考慮せずに実験を行うに至った。

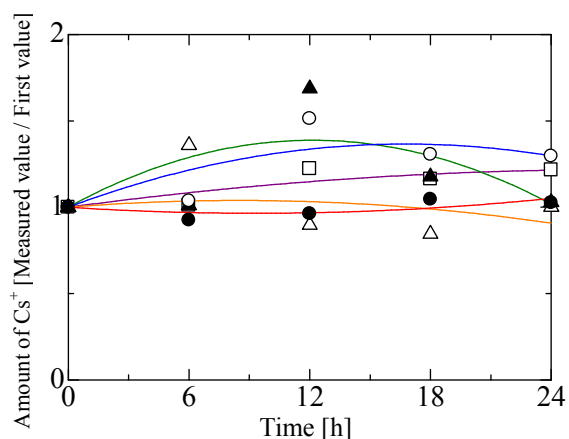


Fig. A1-1: Change of decontamination ability with time (1)  
 ●: 34.5%, ●: 17.3%, ▲: 8.6%, ▲: 3.5%, ◆: 0.0%

Table A1-1: Change of decontamination ability with time (2)

添加濃度 [%]	添加物	経過時間 [h]	pH	$Cs^+$ 濃度 [ppm]	数値差 [ppm]
3.5	NaOHaq	0	13.0	243.8950	10.1150
		24	12.9	254.0100	
	$H_2O_2$	0	5.9	251.2080	0.4434
		24	6.7	251.6514	
8.6	NaOHaq	0	13.1	322.1800	37.1900
		24	13.0	359.3700	
	$H_2O_2$	0	4.8	223.2624	6.3516
		24	5.6	229.6140	

(付録 (2))

過酸化水素水と  
プルシアンブルービーズを  
併用した海底堆積汚泥からの  
セシウム除染

3.1 での結果を基に、海底堆積汚泥からセシウムを完全除染するにあたり、液相中へ放出されるセシウムイオンが飽和によって共通イオン効果を引き起こし、液相へのセシウム放出を阻害していると仮説を立てた。そこで、共通イオン効果抑制のため、海底堆積汚泥からセシウムを除染すると同時に液相からもセシウムを除染することを提案、液相からの除染方法としてプルシアンブルーの使用に注目した。

付録 (2) : 過酸化水素水とプルシアンブルービーズを併用した海底堆積汚泥からのセシウム除染

3.1 での実験結果より、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加によって海底堆積汚泥から Cs を液相へ除染することが可能と分かった他、Cs 以外にも S が海底堆積汚泥から分解される、アルカリ加水分解と比べて海底堆積汚泥への影響が少ない等の効果が分かった。しかし、最も Cs 除染効果の高かった  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加濃度 34.5% においても液相への  $\text{Cs}^+$  溶出量は 423.5 ppm に留まっている。これは、添加した  $\text{CsNO}_3$  (分子量 194.91) を 1000 ppm とした時、予想される全体の  $\text{Cs}^+$  濃度は Cs における原子量 132.91 より 681.9 ppm と推測され、海底堆積汚泥中にはまだ添加した Cs の 38% にあたる 258.4 ppm の  $\text{Cs}^+$  が残存している計算となる。これについては、除染後のサンプルに残存している海底堆積汚泥内の有機物に Cs が付着している、海底堆積汚泥は Fig. A2-1 のように有機物と無機物が混在しておりその中には 1.2 で紹介したゼオライトのように Cs に対する吸着性能を持った無機物が存在しているなど、いくつかの可能性が考えられるが、ここでは『共通イオン効果による海底堆積汚泥からの Cs 溶出の阻害があった』と仮定した。

共通イオン効果とは、ある種のイオンが溶液中で飽和状態になった結果、新たに同種のイオンを溶かしだすことが出来なくなる現象であり、今回の実験においては  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 3.5 ~ 17.3% において  $\text{Cs}^+$  溶出量が 223.3 ~ 239.8 ppm に留まったことからこの現象に注目した。

本項では、液相中で発生していると考えられる共通イオン効果を抑制するため、海底堆積汚泥から  $\text{Cs}^+$  を液相中へ溶出させる段階で液相からの  $\text{Cs}^+$  除染も同時に行い、海底堆積汚泥からの Cs 完全除染を試みた。

まず液相から Cs を除染するにあたり、1.2 で紹介した  $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  の使用に再注目、試薬として  $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  を原料とするマシンカットビーズ (MC ビーズ) を入手し、液相に対する除染効果を調べた。 $\text{CsNO}_3$  を 1000 ppm 溶かした溶液をそれぞれ 100  $\text{cm}^3$  ずつ用意し、片方には MC ビーズ 0.1 g を添加した後にろ過を、もう片方には何も添加せずにろ過を施し、その時に得られた液相中の  $\text{Cs}^+$  濃度をイオンクロマトグラフィーにて測定した。また、MC ビーズによる Cs 吸着を確認するため、回収した MC ビーズを乾燥および粉碎し EDX による解析も行った。

実験の結果、MC ビーズを添加した条件は何も添加しなかった条件と比べて 120.6 ppm の減量が確認され、このことから MC ビーズ 0.1 g には  $\text{Cs}^+$  を 120.6 ppm 吸着する性能があることが分かった。また EDX による解析からも、Fig. A2-2 のように MC ビーズ中に  $\text{Cs}^+$  が存在することが確認され、Cs に対する吸着性能の高さがうかがえる。

この結果を基に、第三章 (1) で行った  $\text{H}_2\text{O}_2$  20  $\text{cm}^3$  を  $\text{CsNO}_3$  が 1000 ppm 含有した海底堆積汚泥 10 g に添加する実験を再度

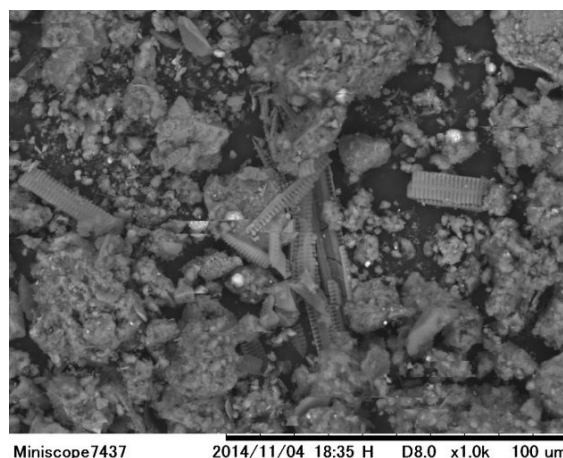


Fig. A2-1: Photo of sea sludge (1)  
(Captured by Scanning Electron Microscope)

付録 (2) : 過酸化水素水とプルシアンブルービーズを併用した海底堆積汚泥からのセシウム除染

行うが、行うにあたって新たに MC ビーズを 1.0 g 添加し、共通イオン効果の抑制を図った。なお、MC ビーズについては直接海底堆積汚泥内に添加すると回収が困難になるため、Fig. A2-3のように市販のティーパックへMCビーズを封入して使用した。測定方法については、これまでの実験と同様に液相に対するイオンクロマトグラフィーによる Cs<sup>+</sup>濃度の比較、EDX を用いた固相内の Cs/Si および S/Fe の数値変化について調べた。

液相中の Cs<sup>+</sup>濃度変化について、同条件かつ MC ビーズを使用していない三章 (1) における測定結果と比較した結果、Fig. A2-4のように MC ビーズの添加によって液相中の Cs<sup>+</sup>が減少する傾向が確認され、特に 3.1 で最も液相への Cs<sup>+</sup>放出量が多かった H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加濃度 34.5%において放出された Cs<sup>+</sup>の 96.6%にあたる 409.2 ppm が MC ビーズへ吸着される結果となった。

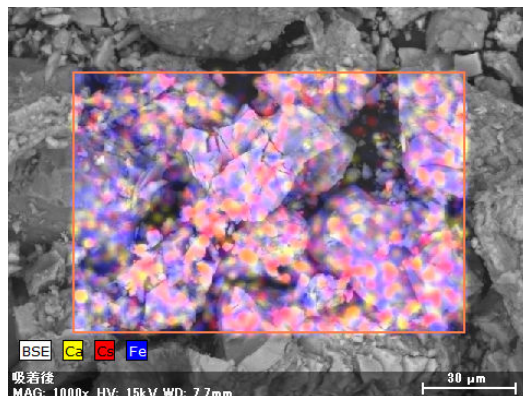


Fig. A2-2: Photo of sea sludge (2)  
(Captured by EDX)



Fig. A2-3: Appearance of experiments

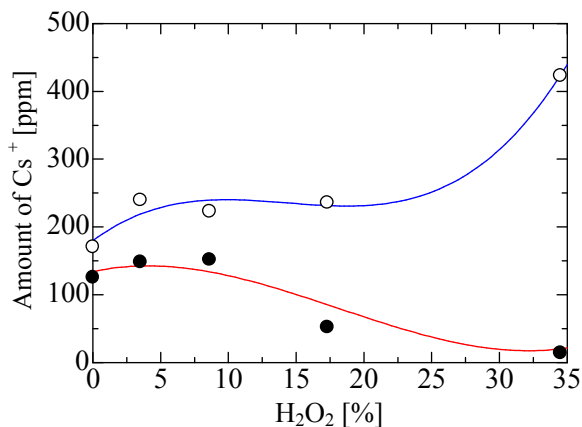


Fig. A2-4: Change of Cs<sup>+</sup> in water  
●: Use H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and MC beads, ○: Use H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

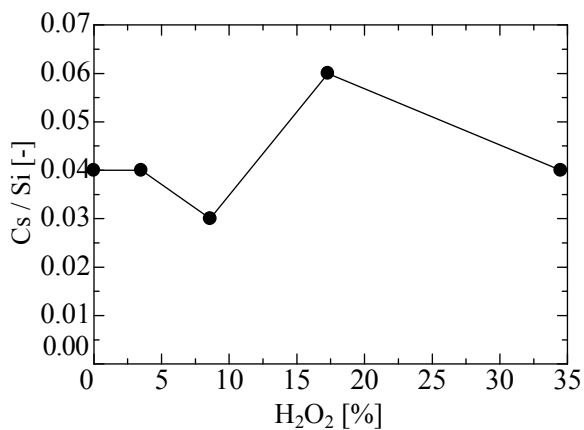


Fig. A2-5: Change of Cs / Si in sea sludge

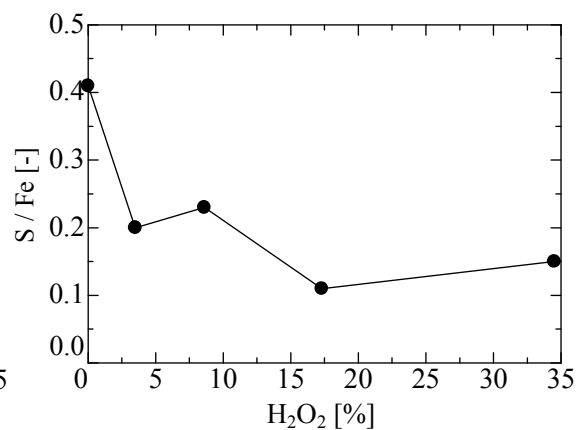


Fig. A2-6: Change of S / Fe in sea sludge

付録 (2) : 過酸化水素水とプルシアンブルービーズを併用した海底堆積汚泥からのセシウム除染

しかし、EDX による固相解析結果は Fig. A2-5 および Fig. A2-6 のとおりであり、Cs/Si は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加濃度 17.3%において数値が上昇し、それ以外の条件についても H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加濃度 8.6%を除く全ての条件が 0.04 前後という近似した数値を示す結果となった。その一方で S/Fe については 3.1 と同様に減少傾向を示す結果となった。また、Fig. A2-7 および Fig. A2-8 のように今回の EDX における結果を三章 (1) で得た EDX による結果と比較すると、MC ビーズ添加によって基準となる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加濃度 0.0%を除くほぼ全ての条件が MC ビーズ未添加よりも Cs/Si の数値が高くなる、または近似することが分かる。また、S/Fe については MC ビーズによる影響は無いことも分かった。

このように実験結果として、MC ビーズの添加による共通イオン効果の阻害を狙った、海

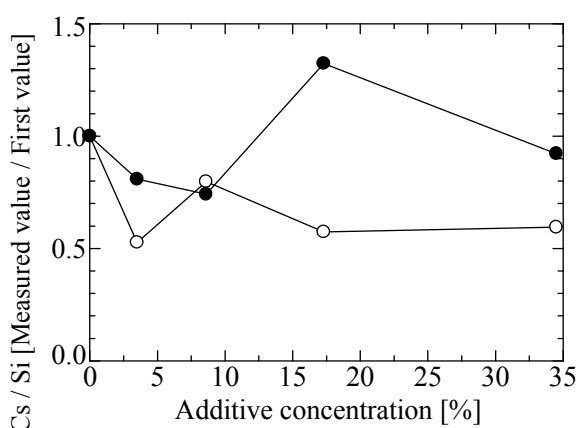


Fig. A2-7: Comparison of Cs / Si in sea sludge

●: NAOHaq, ○: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

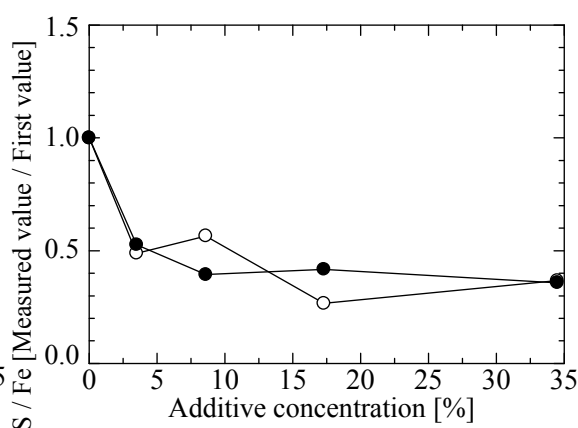


Fig. A2-8: Comparison of S / Fe in sea sludge

●: NAOHaq, ○: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Fig. A2-9: Accident in experiment (1)



Fig. A2-10: Accident in experiment (2)

付録 (2) : 過酸化水素水とプルシアンブルービーズを併用した海底堆積汚泥からのセシウム除染

底堆積汚泥からの Cs 完全除染は失敗に終わった。失敗理由について考察した結果、原因として考えられるのが、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加によって MC ビーズの構造が分解され Cs が海底堆積汚泥中に放出した可能性である。実際、実験では  $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加による発熱で発生したと推測されるシアン化水素 (HCN) と思わしきガス[47][48]が Fig. A2-9 のように  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加濃度 8.6%以上で確認され、添加濃度 34.5% の場合には Fig. A2-10 のようにサンプル全体が  $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  由来と思わしき紺青色を有した状態で吹きこぼれる事態にまで発展した。このことから、 $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$  を用いた MC ビーズは  $\text{H}_2\text{O}_2$  のような酸化反応の強い条件では使用が難しいと言える。ちなみに、この MC ビーズについては販売元がパンフレットにて「pH 8 以上で分解しフェロシアン化物イオンを遊離します」と記載しているため、3.2 のように液相中の pH が 12.5 以上を記録するアルカリ加水分解実験でも使用が難しいと推測されるため、今後海底堆積汚泥からの Cs 除染において MC ビーズを用いることは不適切であると本論では結論付けた。



(付録 (3))

# 海底堆積汚泥の組成を 模倣した人工堆積汚泥の試製

博士課程では、『海底堆積汚泥からのセシウム除染』に関する研究と並行して、1.3 で調べた海底堆積汚泥に関する化学分析結果を基に、人工的に海底堆積汚泥と同等の物質構成および特性を有する『人工堆積汚泥』の試製についても研究を行っていた。付録 (3) では、その研究結果について報告する。

付録 (3) : 海底堆積汚泥の組成を模倣した人工堆積汚泥の試製

港湾や湖沼などの閉鎖性水域は水の交換率が悪く、水底に汚泥が堆積しやすくなっている。さらに、水域内の溶存酸素 (DO) の量によっては、嫌気性細菌が汚泥内の栄養塩を分解して硫化水素 (H<sub>2</sub>S) を発生させ、悪臭被害や水生植物の腐敗などといった環境悪化を引き起こしてしまう。そのため、汚泥からの影響を防ぐ対策を採る必要があるが、浚渫や覆砂といった方法は施工によって水域内の水底の形状を変えてしまう可能性があり、結果として水流の変化や周辺海域内の水生生物への悪影響といった環境負荷が懸念される。

そこで、環境負荷の少ない汚泥分解を行う方法として、微生物による分解処理技術 (バイオレメディエーション) に着目し、本研究ではマイクロバブルを用いた汚泥内の H<sub>2</sub>S の除去と好気性細菌の活動しやすい環境の形成及び微生物活性剤による好気性細菌の活性化を図り、海水中に存在する栄養塩の分解を図った。

その結果、マイクロバブルのみや微生物活性剤のみの条件では十分なバイオレメディエーションは行われず、マイクロバブルと微生物活性剤の両条件を併用することで分解性能を発揮することが分かった[23]。しかし、この実験結果を発表後、実験対象となっている海水および堆積汚泥は自然界に存在する物であるため、季節や天候などによって海底堆積汚泥の含有する窒素化合物等の栄養塩含有量が変化してしまうのではないかという指摘を受けた。このため、定量的に実験を行うには人工的に堆積汚泥を作製し実験に用いることが有効であると考えられる。

そこで、本研究では海底堆積汚泥についての基礎的知見を得るために、海底堆積汚泥の組成調査と安価かつ入手が容易な素材を用いた簡便な人工堆積汚泥の試製を試みた。

海底堆積汚泥の組成調査として、2013 年 11 月 18 日に千葉県船橋港で採泥した海底堆積汚泥を対象に、無機成分の物質構成、有機物ならびに硫化物 (S) 含有量の測定および元素分析を行った。XRD を用い無機成分について調べた結果、SiO<sub>2</sub> に類する砂分が構成物質として存在していることが分かった。また有機物含有量については、TG を用い、水が蒸発する 100°C から有機物が燃焼によって消失するとされる 600°C までの重量減少量を海底堆積汚泥の有機物含有量として求めたところ、23.6% となった。さらに S 含有量については、ガス検知管による H<sub>2</sub>S 測定から求めた結果、1.5% 程度となった。そして、元素分析を用い有機物の組成について測定した結果、Table A3-1 のように水素 (H)、炭素 (C)、窒素 (N) の割合が H:C:N=0.2:1.0:0.1 であると分かった。この結果から、著者らは人工堆積汚泥の材料として、H:C:N 比が 0.2:1.0:0.2 と海底堆積汚泥に近い値を示したドライイースト、無機成分の構成物質となっている SiO<sub>2</sub>、S 濃度調整のための硫化ナトリウム九水和物 (Na<sub>2</sub>S・9H<sub>2</sub>O) を用いることが最適であると判断した。

Table A3-1: Elemental analysis in sea sludge and dry yeast

	H			C			N		
	Measured values [%]		Ratio [-]	Measured values [%]		Ratio [-]	Measured values [%]		Ratio [-]
Sea sludge	1.67	1.62	0.2	7.82	7.89	1.0	0.60	0.64	0.1
	1.57			7.95			0.68		
Dry yeast	7.03	7.02	0.1	47.87	47.90	1.0	8.55	8.54	0.2
	7.01			47.92			8.52		

付録 (3) : 海底堆積汚泥の組成を模倣した人工堆積汚泥の試製

そこで、市販のドライイースト 2.0 g に対して 1.0~10.0 mass%の  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液を 20  $\text{cm}^3$ ,  $\text{SiO}_2$  を 0.0~2.0 g 配合し、2 日間攪拌を行うことで人工堆積汚泥の試製とした。試製後、真空乾燥を行った物を試料とし、 $\text{SiO}_2$  の添加量を変化させ得られた TG は Fig. A3-1 のとおりである。この結果から、3.0 g 添加時に海底堆積汚泥とほぼ同程度の有機/無機含有量となった。さらに、S の含有量を測定したところ、Fig. A3-2 に示すように  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  添加量 3.5~4.0mass%においてほぼ同程度の S 含有量となった。H:C:N 比については海底堆積汚泥に近似した 0.1:1.0:0.2 となった。

以上の結果から、ドライイースト 2.0 g に対して 3.5~4.0 mass%の  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液 20 ml および  $\text{SiO}_2$  3.0 g の混合によって、船橋港で採泥した堆積汚泥を再現した人工堆積汚泥の作製が可能と結論付けたが、その後においてひとつの疑問に到達した。上記の割合で有機物含有量を計算した場合、単純に 40.0%となり、本来の目標値である 23.6%とは数値が大幅にずれることが分かる。この原因について検討した結果、ドライイーストと  $\text{SiO}_2$  を  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液中に混合することにより、有機物であるドライイーストは  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の腐食性によって溶解し、無機物である  $\text{SiO}_2$  には特に反応が起こらないまま攪拌が続けられたと推測される。その結果、混合した溶液をろ過する際に  $\text{SiO}_2$  が先に沈殿し、その後わずかに残ったと推測されるドライイーストがろ膜にかかることで偶然にも目標値 23.6%の有機物含有量を有する人工堆積汚泥が完成したという考えに達した。

そこで、人工堆積汚泥生成において確実に同じものを作る条件を得るため、生成方法の一部に改善を施して実験を行った。実験方法として、これまではドライイーストと  $\text{SiO}_2$  を  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液中に混合することで人工堆積汚泥の試製を行ってきたが、この方法には調合時の不安定さの他、攪拌の際に用いるマグネチックスターラーが  $\text{SiO}_2$  によって研磨され、最悪の場合は磁石に含まれる鉄分が硫化鉄と思わしき物質として析出してしまいうことも確認されている。

そこで、今回からは先にドライイーストと  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液を混合し、ろ過および乾燥することによって得られた物質を『人工堆積汚泥の素』とし、この物質に  $\text{SiO}_2$  を添加することで有機物含有量の調整がしやすくなるよう試みた。既往の研究を参考にドライイース

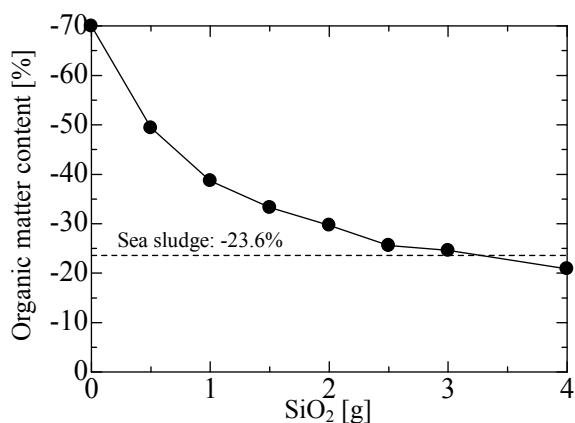


Fig. A3-1: Test of organic matter content in man-made sludge

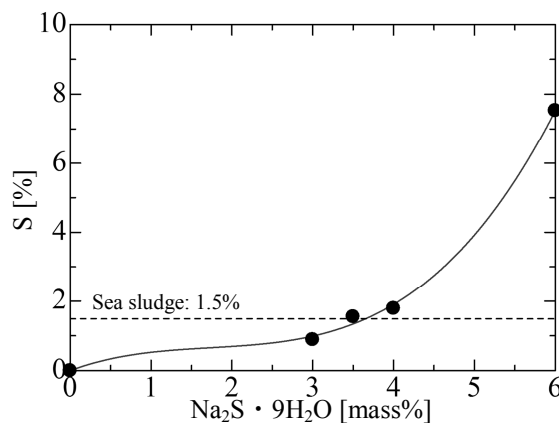


Fig. A3-2: Test of S in man-made sludge

付録 (3) : 海底堆積汚泥の組成を模倣した人工堆積汚泥の試製

ト 10.0 g に対して 3.5~4.0 mass% の  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液 100 ml を添加して Fig. A3-3 のように 2 日間攪拌を行い、ろ過することによって得られた試料を真空乾燥させた人工堆積汚泥の素を人工堆積汚泥における有機物として用いた。また、無機物として  $\text{SiO}_2$  を用い、有機物および無機物を混合することで目標値である 23.6% の有機物含有量を有した人工堆積汚泥の試製を目指す。なお、今回は確実に実験を成功させるため、いきなり目標値の人工堆積汚泥の完成は目指さず、まず有機物含有量を 0%, 25%, 50%, 75%, 100% における 100°C から 600°C までの重量減少量を TG にて求め、その数値を有機物含有量として検量線に当てはめることで必要な有機物および無機物の含有比を求めた。また、TG での測定については正確性を増すために同じ試料で 3 回に分けて測定し、3 回の平均値を採用した。

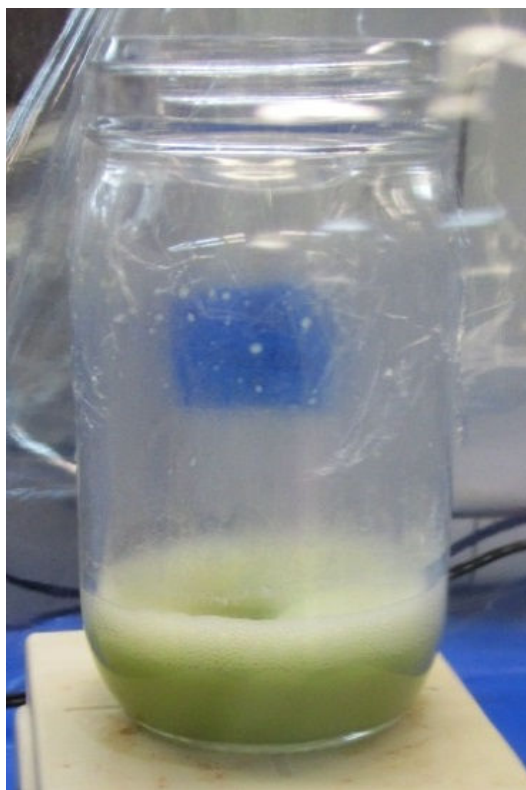


Fig. A3-3: Precursor of man-made sludge

人工堆積汚泥の素を用いた検量線を作成した結果、Fig. A3-4 のような推移を見せることが分かった。なお、今回の実験では有機物含有量を  $X$  として一次式による検量線 ( $Y_1$ ) と二次式による検量線 ( $Y_2$ ) をそれぞれ求めているが、その理由については後述させていただく。なお、それぞれの検量線における計算式は以下のようになった。

$$Y_1 = 0.70X \dots\dots\dots (1)$$

$$Y_2 = (-0.016)X^2 + 0.84X \dots\dots\dots (2)$$

検量線より目標値である 23.6% とするのに必要な人工堆積汚泥の素の添加量を計算した結果、(1)式では 32.8%, (2)式では 30.0% となった。そこで実際に上記の比率で人工堆積汚泥を試製し、TG による有機物含有量の測定を行った。しかし、添加量 32.8% における TG の結果は 25.2%, 添加量 30.0% における TG の結果は 22.4% とどちらの条件も目標値より 1.0% 以上の誤差が出ることが分かった。

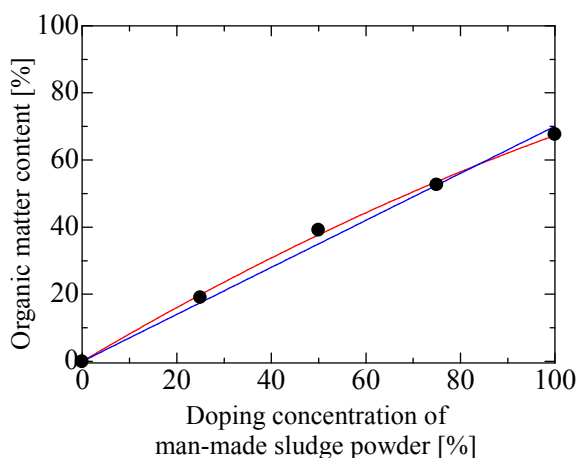


Fig. A3-4: Analytical curve in man-made sludge (1)

また上記の結果を比較した時、目標としている数値が(1)式より求めた有機物含有量と(2)式より求めた有機物含有量の間が存在し

付録 (3) : 海底堆積汚泥の組成を模倣した人工堆積汚泥の試製

ていることが分かった。このことから、ふたつの式で求めた人工堆積汚泥の素の添加量の平均値より人工堆積汚泥を試製することで、目標とする有機物含有量が得られるのではないかと推測した。そこで、(1)式および(2)式で求めた数値の平均値である添加量 31.4%にて実験を行ったところ、有機物含有量は 23.8%となり誤差は 0.2%に留まった。なお、偶然数値が誤差 1.0%未満に収まった可能性もあるため、再度同含有量で測定を行った結果、こちらは 23.6%と目標値と同じ数値となった。

このことから、人工堆積汚泥を試製する際の有機物含有量については、一次式および二次式にて検量線を作成し、お互いの式から求めた必要添加量の平均値を当てはめることで誤差の少ない人工堆積汚泥の有機物含有量調整が可能になると推測される。なお、ふたつの検量線の平均値から必要添加量の数値が得られた理由について明確な答えは不明である。しかし、その後再度人工堆積汚泥の素を作成し、有機物含有量を 0%、25%、50%、75%、100%における 100°Cから 600°Cまでの重量減少量を TG にて、今回はサンプル作成量を 0.04 g 前後に調整し、測定回数を 1 回に抑えて実験を行った。その結果、検量線は Fig. A3-4 のような推移を見せ、また一次式による検量線 (Y<sub>3</sub>) と二次式による検量線 (Y<sub>4</sub>) の計算式は以下のとおりとなった。

$$Y_3 = 0.68X \dots\dots\dots (3)$$

$$Y_4 = (-0.008)X^2 + 1.30X \dots\dots\dots (4)$$

この時、Y<sub>1</sub> と Y<sub>2</sub> における X = 0 以外の交点を調べたところ、X = 83.3 の時にお互いの検量線が交差することが分かった。この 83.3 という数値について、(1)式および(2)式の交点でも同様の数値が出ることが確認されているが、この数字が何かしら理由のある数値なのか、偶然の産物なのかは現在も不明である。

しかし、(1)式および(2)式作成時を参考に検量線一次式(5)および検量線二次式(6)の作成を行い、お互いの交点を計算した。

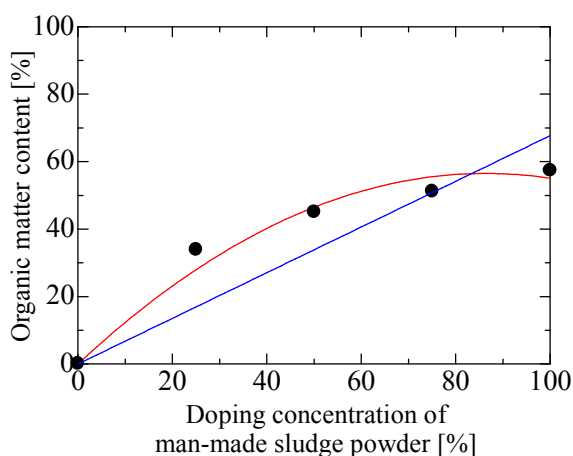


Fig. A3-5: Analytical curve in man-made sludge (2)

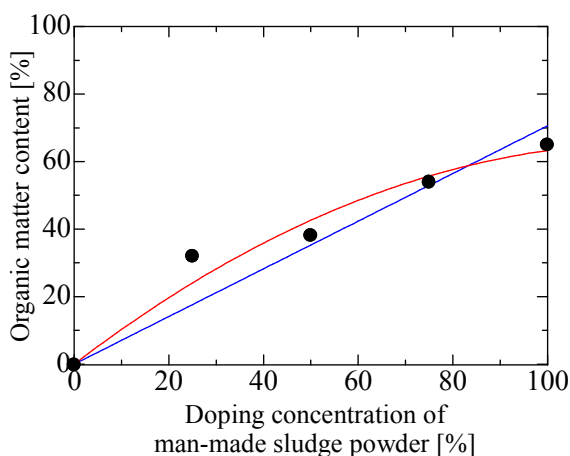


Fig. A3-6: Analytical curve in man-made sludge (3)

付録 (3)：海底堆積汚泥の組成を模倣した人工堆積汚泥の試製

$$Y_5 \hat{=} 0.71X \dots\dots\dots (5)$$

$$Y_6 \hat{=} (-0.004)X^2 + 1.07X \dots\dots\dots (6)$$

その結果，Fig. A3-5 のようにこちらも交点が  $X = 83.3$  となり，このことから 83.3 という数字には何らかの理由が存在することが今回の実験から分かった。

この時，(1)および(2)の数値の平均値から誤差 1%以内の有機物含有量を有する人工堆積汚泥の試製に成功した結果を踏まえると， $X = 0$  および  $X = 83.3$  における箇所を直線で結び，その中間地点にあたる  $X$  における  $Y$  の値が  $Y_1$  以上  $Y_2$  未満の数値に必ずなると証明出来た時，人工堆積汚泥における検量線作成は上記の 3 点 ( $X = 0$ ， $X = 83.3$ ，上記 2 か所の中間地点にあたる  $X$ ) で済むようになるため，現状の 5 点 ( $X = 0$ ， $X = 25$ ， $X = 50$ ， $X = 75$ ， $X = 100$ ) 測定よりも簡便になると推測される。ただし，正確性を求める際には 1 回目の検量線作成時のように複数回 TG 測定を行う必要もあると言える。

以上の結果から，ドライイーストおよび  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液の攪拌から得られた人工堆積汚泥の素を  $\text{SiO}_2$  と混合することでも人工堆積汚泥の試製は可能であると分かった。また，今回の実験においては，有機物含有量をそれぞれ 0%，25%，50%，75%，100%に設定し，3 回ずつ行った各測定結果を基に一次式および二次式にて作成した検量線の平均値を求めることで，必要とする有機物含有量の調整が誤差 1.0%以内で可能になると推測される結果となった。また，一次式および二次式が  $X = 83.3$  で交差する特性を利用し，有機物含有量をそれぞれ 0%，83.3%および両条件の中間となる含有量の 3 点に設定し，それらによる検量線の作成を行うことで，現状の検量線作成よりも労力が少なく済むようになる可能性についても示唆された。

## (引用文献一覧)

- [1]読売新聞「東京湾の海底土のセシウム、7ヶ月で1.3倍に」、2012年5月13日配信
- [2]朝日新聞「50キロ先、住宅地にも粉じん 福島第一原発がれき撤去」、2014年7月16日配信
- [3]東京新聞「福島第一 ヨウ素、南にも拡散 日米、事故直後のデータ解析」、2013年6月27日配信
- [4]産経新聞「ストロンチウム4.5兆ベクレルを回収 昨年8月の汚染水漏洩で 福島第1」、2014年7月1日配信
- [5]西澤 邦秀, “放射性ヨウ素の安全管理に関する技術指針”, 日本放射線安全管理学会誌, Vol. 8, No. 1, 64-85 (2009)
- [6]及川 真司, 渡部 輝久, 高田 兵衛, 鈴木 千吉, 中原 元和, 御園生 淳「日本周辺の海水, 海底土, 海産生物に含まれる<sup>90</sup>Sr 及び<sup>137</sup>Cs 濃度の長期的推移 —チェルノブイリ事故前から福島第一原子力発電所事故後まで—», 分析化学, Vol. 62, No. 6, 455-474 (2013)
- [7]河田 燕, 山田 崇裕「原子力事故により放出された放射性セシウムの<sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs 放射能比について», Isotope News, No.697, 16-20 (2012)
- [8]江口 定夫「放射性セシウムの沈着と農地土壌における輸送過程», 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 80-85 (2014)
- [9]小林 智之, 齊藤 誠一, 原 有, “野菜の放射性セシウム (Cs) の吸収メカニズムと九州抑制対策”, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 99-102 (2014)
- [10]M. Aritomi, T. Adachi, S. Hosobuchi, N. Watanabe, “Decontamination Technology of Contaminated Water with Flocculating and Settling Technology”, Journal of Power and Energy Systems, Vol.6, No.3, 412-422 (2012)
- [11]西原 健司, 山岸 功, 安田 健一郎, 石森 健一郎, 田中 究, 久野 剛彦, 稲田 聡, 後藤 雄一「福島第一原子力発電所の滞留水への放射性核種放出», 日本原子力学会和文論文誌, Vol. 11, No. 1, 13-19 (2012)
- [12]毎日新聞「福島原発事故:米科学アカデミー「東電怠慢で被害深刻化」», 2014年7月24日配信
- [13]森嶋 彌重, 古賀 妙子, 丹羽 健夫, 河合 廣, 深川 明久, 秋野 裕之, 野瀬 淳「放射性汚染除去に関する研究 (I) 各種繊維の除染効果», 近畿大学原子力研究所年報, Vol.17, 53-62 (1980)
- [14]朝日新聞「セシウム除染布、大量生産が可能に 東大生産研など開発», 2012年12月5日配信
- [15]佐藤 至, 松坂 尚典, 小林 晴男, 西村 義一「放射性物質除去剤としてのゼオライトの有効性 (3) -<sup>137</sup>Cs について-», RADIOISOTOPES, Vol. 43, 468-473 (1994)
- [16]芝田 隼次, 古屋仲 茂樹, 村山 憲弘, 伊与木 茂樹「福島原子力発電所から排出される放射性物質を含む汚染水の処理技術の開発», 福島原子力発電所から排出される放射性物質を含む汚染水の処理技術の開発, 1-20 (2012)
- [17]伊藤 翼, 宮脇 健太郎「各種吸着材の安定セシウム吸着特性», 第24回廃棄物資源循環学会発表研究会講演論文集, 593-594 (2013)
- [18]読売新聞「汚染水処理力 1/20 米社装置 浄化システム黄信号», 2011年6月23日配信
- [19]日本経済新聞「福島第1、汚染水処理システムまた停止 仏アレバ装置», 2011年6月30日配信
- [20]毎日新聞「福島第1原発:汚染除去ALPSフル稼働750トン処理に», 2013年11月21日配信
- [21]産経新聞「ALPSに不具合、全系統を停止 福島第1原発», 2014年3月18日配信
- [22]日本経済新聞「福島第1原発、汚染水浄化装置が全基停止», 2014年5月20日配信

## (引用文献一覧)

- [23]笹原 涼, 平野 廣佑, 森田 陽介, 西野 元貴, 岡本 強一, 堀田 健治「マイクロバブルと微生物活性剤による堆積汚泥の浄化 - 酵素含有洗剤を用いた場合 -」, 第 55 回日本大学理工学部学術講演会予稿集, 723-724 (2011)
- [24]中尾 淳「セシウムの土壌吸着と固定」, 学術の動向, Vol. 17, No. 10, 40-45 (2012)
- [25]岡本 強一, 遠山 岳史「海の除染: マイクロバブルと微生物活性剤を利用した海底堆積汚泥からの放射性セシウム溶出」, 日本船舶海洋工学会講演会論文集, Vol. 16, 257-258 (2013)
- [26]平野 廣佑, 西宮 伸幸, 小嶋 芳行, 遠山 岳史, 梅垣 哲士, 岡本 強一「マイクロバブルと微生物活性剤を用いた堆積汚泥の浄化実験 -微生物活性剤として酵素含有洗剤を用いた場合-」, 第 23 回海洋工学シンポジウム講演論文集(CD) (2012)
- [27]H. Hirano, N. Nishimiya, Y. Kojima, T. Toyama, T. Umegaki, K. Okamoto, “Decontamination of Radioactive Cesium from Sea Sludge Using Microbial Activity”, Key Engineering Materials, Vol. 617, 117-120 (2014)
- [28]氷室 昭三, 出口 智昭, 高松 竜二「微生物に及ぼすマイクロバブルの効果」, 混相流研究の進展 Vol. 4, 95-102 (2009)
- [29]高橋 正好「マイクロバブルを利用した排水処理技術」, 日本海水学会誌, Vol. 64, No. 1, 19-23(2010)
- [30]二ノ宮 進一, 清水 俊晴, 岩井 学, 鈴木 清「マイクロバブルクーラントの研削液浄化効果」, 砥粒加工学会誌, Vol. 56, No. 7, 465-469 (2012)
- [31]H. Hirano, T. Toyama, N. Nishimiya, K. Okamoto, “Removal of Cesium from Sea Sludge through Decomposition of Organic Matter with Aqueous Hydrogen Peroxide”, International Journal of GEOMATE, Vol. 8, No. 1, 1203-1206 (2015)
- [32]日比野 忠史, 松本 英雄「広島湾に分布する浮泥の特性と季節的な性状変化」, 土木学術論文集 B, Vol. 62, No. 4, 348-359 (2006)
- [33]米蔵 誠哲, 大森 保, 小柳 元彦「赤土コロイドの沈殿凝集」, 琉球大学理工学部紀要, 第 79 号, 103-109 (2005)
- [34]江澤 真, 植芝 由香, 関 寛, 宮山 伸二, 松山 惇, 清澤 功「異なる加塩法で製造したモザレラチーズの貯蔵中の化学的性質の機能性の変化」, 日本畜産学会報, Vol. 70, No. 9, 189-197 (1999)
- [35]井筒 雅, 東 雅幸, 木村 利昭, 福島 正義「乳凝固物のレオロジー的性質」, 日本化学会誌, No. 6, 621-627 (1990)
- [36]朝日新聞「放射性物質、飛散量は最大1兆ベクレル 東電推定」, 2014年7月23日配信
- [37]産経新聞「福島第1「氷の壁」3カ月いまだ凍らず…1日10トン氷投入へ」, 2014年7月24日配信
- [38]産経新聞「再生エネ買い取り中断で混乱拡大 売電でローン返済の個人も直撃」, 2014年10月11日配信
- [39]北海道新聞「北海道内、暴風被害相次ぐ 稚内では風力発電の羽根落下」, 2014年11月4日配信
- [40]日本経済新聞「川内原発、冬にも再稼働 規制委が審査書を了承」, 2014年9月10日配信
- [41]日本経済新聞「川内原発再稼働、地元同意へ 鹿児島知事が近く表明」, 2014年11月3日配信
- [42]長崎作治「海洋バイオマス農場の一設計考察」, 海洋開発シンポジウム論文集 Vol. 10, 129-135 (1985)
- [43]恵藤 浩朗, 阿部 知子, 斉藤 康高, 吉田 茂男, 西條 修「浮遊式海洋農場—対塩性イネの水耕栽培施設 その1 関連施設の概要」, 日本建築学会大会学術講演梗概集 A-2, 防火, 海洋, 情報システム技術,



## (引用文献一覧)

467-468 (2004)

- [44] 恵藤 浩朗, 阿部 知子, 斉藤 康高, 吉田 茂男, 西條 修 「浮遊式海洋農場—対塩性イネの水耕栽培施設 その22つのケーススタディ」, 日本建築学会大会学術講演梗概集 A-2, 防火, 海洋, 情報システム技術, 469-470 (2004)
- [45] 石井 紀明, 鈴木 浜治, 小柳 卓 「海産生物中の微量元素の定量—I 微量元素濃度の変動要因について」, 日本水産学会誌 Vol. 44, No. 2, 155-162 (1978)
- [46] 安田 徹, 川代 雅和, 日比野 憲治 「原子力発電所の温排水が生物に与える影響 -内浦湾におけるワカメの分布と温排水-」, 水産増殖, Vol. 30, No. 1, 10-18 (1982)
- [47] 平岡 秀樹, 神谷 大介 「フェロシアン化鉄を用いたセシウム吸着材」, 東亜合成グループ研究年報, 第16号, 31-36 (2013)
- [48] 日本経済新聞 「東京・大手町のビル地下で白煙 4人が喉の痛み」, 2011年1月8日配信

## (参考文献一覧)

- [49]V. Aravinthan, T. Mino, H. Satoh, S. Takizawa, T. Matsuo, “Alkaline, Acid and Thermal Solubilization for Minimization of Waste Sludge”, Environmental Engineering Research, Vol. 35, 189-198 (1998)
- [50]J. H. Sung, Y. C. Seo, S. K. Back, H. N. Jang, Y. T. Cho, S. I. Keel, W. H. Kim, “Application of Oxy-combustion to Incinerate Sewage Sludge”, 24th Japan Society of Material Cycles and Waste Management, 710-711 (2013)
- [51]N. Pattananuwat, T. Kawai, M. Hatamoto, K. Syutsubo, M. Takahashi, H. Harada, T. Yamaguchi, “Development of Combined Anaerobic-Aerobic System for Treating Industrial Molasses Wastewater”, Journal of Water and Environment Technology, Vol. 11, No.6, 519-528 (2013)
- [52]K. Terasaka, A. Hirabayashi, T. Nishino, S. Fujioka, D. Kobayashi, “Development of microbubble aerator for waste water treatment using aerobic activated sludge”, Chemical Engineering Science 66, 3172-3179 (2011)
- [53]薄井 洋基「石炭-水スラリーの安定性に及ぼす添加剤の影響」, 日本レオロジー学会誌, Vol. 18, No. 1, 53-55 (1990)
- [54]C. Tokoro, Y. Oda, S. Owada, H. Hayashi, “Effect of Ion Water Washing of Neutralized Sludge Contaminated by High Concentrations of Chloride”, Materials Transactions, Vol. 54, No. 7, 1176-1181 (2013)
- [55]亀谷 宏美, 鶴飼 光子「ESR スピントラップ法によるインスタントコーヒーのヒドロキシラジカル捕捉活性評価」, 日本調理科学会誌, Vol. 45, No. 1, 33-36 (2012)
- [56]湊 太郎, 佐藤 義夫, 横山 由香, 大友 友彦「LED を用いた照射による底層における酸素発生に関する研究」, 沿岸域学会誌, Vol. 27, No. 1, 15-25 (2014)
- [57]T. R. Folsom, N. Hansen, G. J. Parks, Jr., W. E. Weitz, Jr., “Precise Measurements of Cesium in the Ocean by Flame Emission Spectrometry”, Applied Spectroscopy, Vol. 28, No. 4 (1974)
- [58]K. Okamoto, K. Hotta, “Purification System of Ocean Sludge by Using Coagulants and Activating Microorganisms”, International Journal of GEOMATE, Vol. 4, No. 2, 574-579 (2013)
- [59]A. Cermers, A. Elsaen, P. De Preter, A. Maes, “Quantitative analysis of radio caesium adsorption in soils”, Nature, Vol. 335, 247-249 (1988)
- [60]A. Nakaoka, H. Yokoyama, M. Fukushima, S. Takagi, “Rapid Determination Method of Radiocesium in Sea Water by Cesium-selective Resin”, Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 56, No.1-2, 13-24 (1980)
- [61]E. K. Bosque-Hamilton, R. Ikemoto, T. Komori, T. Takekuma, “Simultaneous microbial Sulfur and Iron Oxidation-reduction and Phosphate Release in Anaerobic-oxic Activated Sludge”, Environmental Engineering Research, Vol. 36, 145-154 (1999)
- [62]O. Kwon, I. Lee, H. Kim, “Sludge Separation by Dissolved Air Floatation Using Micro Bubbles Produced at Normal Pressure”, 第 43 回日本水環境学会年会講演会集, 167 (2009)
- [63]T. Mizoguchi, K. Watanabe, T. Kobori, T. Fujimoto, H. Kumagai, K. Sasaki, “Solubilization and Reduction of Activated Sludge from Petroleum Refinery Using High Speed Mixer and Alkaline Treatment”, Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 51, No.4, 245-251 (2008)
- [64]J. Sivinski, S. Ahlstrom, “Summary of Cesium-137 Sludge Irradiation Activities in the United States”, Radiat. Phys. Chem., Vol. 24, No. 1, 19-27 (1984)
- [65]青塚 潤, 王 螢, 佐藤 貴之, 片岡 憲昭, 今泉 洋, 狩野 直樹「T-for-H 交換反応における各種ピリジ

## (参考文献一覧)

- ン誘導体の速度論的反応解析と未知のニコチン酸誘導体の反応性推定への応用」, RADIOISOTOPES, Vol. 63, No. 6, 283-291 (2014)
- [66]H. Cai, T. Mori, "Treatment of Thickened Excess Sewage Sludge by Thermophilic Oxidic Process", Proc. of Environmental Engineering Research., Vol. 32, 371-378 (1995)
- [67]D. Lackey, J. Schott, B. Strahler, J. K. Sass, "Water adsorption on clean and caesium covered Cu{110}", The Journal of Chemical Physics, Vol. 91, No. 2, 1365-1373 (1989)
- [68]西山昌史「アミノ基及びカルボキシル基を含むイオン交換繊維及び紙の製造」, 紙パ技協誌, Vol. 34, No. 6, 37-44 (1980)
- [69]駒井 克昭, 今川 昌孝, Narong TOUCH, 日比野 忠史「アルカリ, 酸化剤による海田湾海底土の分解・分離特性」, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol. 66, No. 1, 991-995 (2010)
- [70]伊藤 久昭, 新堀 義夫「イオンクロマトグラフィーによる海水中の陰イオンの定量」, 分析化学, Vol. 29, 239-243 (1980)
- [71]渡辺 雄二郎「イオン交換反応を活用した無機複合イオン交換体の合成と応用」, 日本イオン交換学会誌, Vol. 19, No. 3, 166-173 (2008)
- [72]関本 均, 山田 孝, 宝槻 朋恵, 松崎 昭夫, 三村 徹郎「イネの放射性セシウム吸収抑制のための交換性および土壌溶液の仮無, 軽い住むレベルと土づくりに関する一考察」, 日本土壌肥料学雑誌, Vol. 85, No. 2, 148-159 (2014)
- [73]松野 博光, 村山 精一, 藤田 昭「けい光灯の電極から飛散したストロンチウムの挙動」, 照明学会雑誌, Vol. 54, No. Appendix, 2 (1970)
- [74]角田 透「シンポジウム企画のねらいと放射線に関する基礎的事項について」, 杏林医会誌, Vol. 43, No. 1, 2-3 (2012)
- [75]齊藤 勝裕「バイオ研究者がちゃんと知っておきたい化学 OH基が酸になるとき」, 実験医学, Vol. 27, No. 18, 3022-3025 (2009)
- [76]山本 美香, 高橋 嘉夫「バクテリア表面の希土類元素吸着サイトの pH 依存性」, 日本地球化学会第 56 回年会講演要旨集, 1P13 10-P02 (2009)
- [77]佐藤 睦人「ファイトレメディエーションによる放射性セシウム除去効果の検証」, 日本土壌肥料学雑誌, Vol. 85, No. 2, 136-137 (2014)
- [78]能田 均, 李 明求, 渡邊 知仁, 長岡 寛明, 大倉 洋甫「フェノールの水酸化反応に基づくヒドロキシラジカルの蛍光検出高速液体クロマトグラフィー」, 分析化学, Vol. 38, No.11, 562-567 (1989)
- [79]矢橋 晨吾, 武藤 ゆり, 玉津 智広, 金 原台, 高橋 悟, 渡邊 文雄「ヘドロの利活用 I. 物理的特性」, 千葉大園学報, 第 51 号, 167-172 (1997)
- [80]矢橋 晨吾, 金 原台, 玉津 智広, H. M. Mozammel, 阿部 勢子, 高橋 悟「ヘドロの利活用 II. ヘドロの乾燥特性」, 千葉大園学報, 第 52 号, 151-156 (1998)
- [81]柘植 秀樹, 李 攀, 島谷 直孝, 島村 有紀, 中田 英夫, 大平 美智男「マイクロバブルによる殺菌効果の基礎研究」, 化学工学論文集, Vol. 35, No. 5, 548-552 (2009)
- [82]寺坂 宏一, 青木 駿, 小林 大祐「マイクロバブル浮上分離による酸化鉄微粒子の除去」, 混相流研究の

## (参考文献一覧)

- 進展 3, 43-50 (2008)
- [83]山澤 正勝・村瀬 誠・志賀 一三「レトルトかまぼこの硫化水素生成に及ぼす SH 基封鎖剤, 酸化剤および還元剤の影響」, 日本水産学会誌, Vol. 43, No. 2, 223-228 (1981)
- [84]神村 正樹「汚泥の濃縮・脱水における凝集剤の効果」, 環境技術, Vol. 2, No. 12, 47-55 (1973)
- [85]桃井 清至「汚泥の薬品凝集処理における比抵抗と pH およびゼータ電位との関係」, 長岡技術科学大学研究報告, Vol. 2, 47-52 (1981)
- [86]坪内 正行, 上谷 恵里「汚泥改良工法 (建設汚泥の有効利用)」, 建設の施工企画, Vol. 4, 19-23 (2008)
- [87]加藤 文隆, 高岡 昌輝, 大下 和徹, 武田 信生「下水処理システムからのリン回収技術の現状と展望」, 土木学会論文集 G, Vol. 63, No. 4, 413-424 (2007)
- [88]對馬 育夫, 小越 眞佐司, 山下 洋正, 原田 一郎「下水処理場における放射性セシウムの挙動調査および溶出試験」, 水環境学会誌, Vol. 36, No. 1, 23-28 (2013)
- [89]青野 辰雄「河川, 湖沼や海洋へ堆積する放射性セシウムについて」, Isotope News, No. 699, 12-13 (2012)
- [90]国本 由人「火災時に発生する燃焼生成ガスの毒性について」, 織消誌, Vol.31, No. 11, 500-509 (1990)
- [91]谷口 宏充「火山ガラス中の  $\text{Si}^{4+}$  イオン,  $\text{Al}^{3+}$  イオン及び  $\text{H}_2\text{O}(+)$  の赤外分光器等による研究」, 岩石鉱物鉱床学会誌, Vol. 67, 291-300 (1972)
- [92]石井 紀明, 飯村 満江, 小柳 卓「海産生物中の微量元素の定量—II アカモクの生長段階と鉄濃度との関係について」, 日本水産学会誌, Vol. 45, No. 4, 459-464 (1979)
- [93]石井 紀明, 鈴木 譲, 松葉 満江, 小柳 卓「海産生物中の微量元素の定量—III 藻体における微量元素の分布について」, 日本水産学会誌, Vol. 46, No. 2, 185-189 (1980)
- [94]岡村 雄介, 藤原 邦夫, 飯島 直樹, 正田 哲也, 鈴木 晃一, 須郷 高信, 清水 威, 板垣 龍人, 高橋 淳, 小野 孝之, 菊池 隆, 染谷 孝明, 石原 量, 小島 隆, 梅野 太輔, 齋藤 恭一「海水中のセシウム除去のための吸着繊維の作製」, 日本イオン交換学会誌, Vol. 24, No. 1, 8-13 (2013)
- [95]今城 麗, 安井 英斉, 石田 浩昭, 藤井 隆夫, 杉野 浩幸, 古川 憲治「活性汚泥からの ANAMMOX 微生物の集積培養」, 水環境学会誌, Vol. 27, No. 6, 413-418 (2004)
- [96]中岡 元信, 田中 禎男, 前田 嘉道, 安積 敬嗣「活性汚泥による染料の吸着」, 繊維学会誌, Vol. 39, No. 2, T69-T74 (1983)
- [97]吉村 孝一, 中栄 篤男「活性汚泥による直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) の生分解性に関する研究 (I) -LAS の吸着機構について-」, 水質汚濁研究, Vol. 5, No. 1, 19-25 (1982)
- [98]橋本 奨, 藤田 正憲「活性汚泥の浄化反応理論とその機構に関する研究 (第 1 報) 活性汚泥の浄化反応理論」, 生物工学会誌, Vol. 46, No. 8, 649-657 (1968)
- [99]橋本 奨, 藤田 正憲「活性汚泥の浄化反応理論とその機構に関する研究 (第 2 報) 活性汚泥の浄化反応機構」, 生物工学会誌, Vol. 46, No. 8, 658-668 (1968)
- [100]橋本 奨, 藤田 正憲「活性汚泥の浄化反応理論とその機構に関する研究 (第 3 報) 活性汚泥と活性炭の吸着機構の相似性について」, 生物工学会誌, Vol. 48, No. 5, 263-269 (1970)
- [101]橋本 奨, 藤田 正憲, 松下 幸功「活性汚泥の浄化反応理論とその機構に関する研究 (第 4 報) 浄化反応理論の活性汚泥法への応用」, 生物工学会誌, Vol. 48, No. 5, 270-276 (1970)

## (参考文献一覧)

- [102]小川 利彦, 井高 英一, 平林 和弘, 高瀬 福巳「活性汚泥微生物による酸性アゾ染料の生物処理」, 繊維学会誌, Vol. 30, No. 4, T153-T159 (1974)
- [103]中山 尋量, 林 亜紀「環境汚染物質の除去をめざした機能性層状リン酸塩の開発」, 無機マテリアル学会誌, Vol. 21, 31-36 (2014)
- [104]陣内 和彦「環境問題を考えた材料開発 -九州工業技術研究所の研究テーマから-」, 資源処理技術, Vol. 43, No. 1, 23-29 (1996)
- [105]佐藤 守「休眠期に汚染された落葉果樹における放射性セシウム移行メカニズムと九州抑制対策」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 103-106 (2014)
- [106]河添 邦太郎, 川井 利長「吸着技術の展望」, 化学工学, Vol. 35, No. 12, 1271-1274 (1971)
- [107]斎藤 恭一「吸着繊維を使う水中からのセシウム除去」, 日本海水学会誌, Vol. 65, No. 5, 280-284 (2011)
- [108]渡邊 保貴, 小峯 秀雄, 安原 一哉, 村上 哲, 豊田 和弘「凝集剤成分の溶出を伴う乾湿繰返しを受けた浄水汚泥の圧縮性および透水性の評価」, 土木学会論文集 C, Vol. 66, No. 3, 550-563 (2010)
- [109]賈 曉珊, 古米 弘明, 楠田 哲也「嫌気性分解過程における細胞外ポリマーの生成と汚泥表面電荷について」, 水環境学会誌, Vol. 16, No. 12, 859-868 (1993)
- [110]西尾 尚道「嫌気微生物による有用物質生産と環境浄化・エネルギー回収への応用」, 生物工学会誌, Vol. 86, No. 1, 2-11 (2008)
- [111]山本 政儀「原子力発電の基礎と事故による環境汚染・被曝」, 大気環境学会誌, Vol. 46, No. 6, A86-A90 (2011)
- [112]安田 徹, 泉 清一郎, 小松 久男, 栗駒 治正, 日比野 憲治「原子力発電所の温排水が生物に与える影響 -温排水が内浦湾のプランクトンの昼夜移動に及ぼす影響-」, 水産増殖, Vol. 30, No. 1, 1-8 (1982)
- [113]安田 徹, 川代 雅和, 堀 俊明「原子力発電所の温排水が生物に与える影響 -内浦湾におけるプランクトンの鉛直分布と温排水-」, 水産増殖, Vol. 29, No. 3, 177-184 (1981)
- [114]安田 徹, 川代 雅和, 日比野 憲治「原子力発電所の温排水が生物に与える影響 -内浦湾におけるフジツボ類の出現と温排水-」, 付着生物研究, Vol. 3, No. 1, 71-80 (1981)
- [115]井手 俊太, 月本 光俊, 小島 周二「古代貝化石による水中からの放射性セシウムの吸着/除去に関する基礎的研究」, RADIOISOTOPES, Vol. 62, No. 6, 347-357 (2013)
- [116]武田 聖司, 木村 英雄「高濃度の放射性セシウムを含んだ汚泥の処理・処分に伴う被ばく線量の評価」, 保健物理, Vol. 47, No. 4, 247-259 (2012)
- [117]三枝 正彦, 松山 信彦, 阿部 篤郎「黒ボク土の荷電特性と土壌管理上の問題点」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 63, No. 2, 196-201 (1992)
- [118]金 正淑, 稲森 悠平, 金 時浚「三相流動反応槽による養殖場排水の処理特性」, 水環境学会誌, Vol. 23, No. 2, 101-107 (2000)
- [119]江口 裕伸, 藤原 範子, 大河原 知水, 鈴木 敬一郎, 谷口 直之「酸化ストレスと健康」, 生物試料分析, Vol. 32, No. 4, 247-256 (2009)
- [120]森田 聡, 青井 正勝, 相澤 大和, 塚本 裕一, 石川 正樹, 奥沢 良和, 尾崎 信治, 小堀 勝, 宮本 政幸, 中村 考久「酸化還元除去法による「ふげん」原子炉冷却系 B ループの系統化学除染結果」, サイ

## (参考文献一覧)

- クル機構技術, No. 7, 1-9 (2000)
- [121]丸山 俊朗, 山田 僚一, 薄井 耕一, 吉田 多摩夫「酸処理粘土による海水中のリン酸除去」, 日本水産学会誌, Vol. 54, No. 5, 801-809 (1988)
- [122]大下 誠一, F. Y. Ushikubo, 牧野 義雄, 川越 義則, 椎名 武夫「酸素ナノバブルの存在 (粒子径、滞留時間と NMR プロトン緩和時間からの検討)」, 混相流学会年会講演会 講演論文集 (2009)
- [123]原田久富美「飼料作物における放射性セシウム低減技術」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 107-112 (2014)
- [124]森山 功之, 町田 基「室温下水溶液中における活性炭表面状態によるクロロフェノールの脱塩化水素反応の変化」, 環境化学, Vol. 19, No. 3, 343-350 (2009)
- [125]伊藤 健一, 宮原 英隆, 氏家 亨, 武島 俊達, 横山 信吾, 中田 弘太郎, 永野 哲志, 佐藤 努, 八田 珠郎, 山田 裕久「湿式分級洗浄および天然鉱物等による農地土壌等に含まれる放射性セシウム除去方法の実践的検討」, 日本原子力学会和文論文誌, Vol. 11, No. 4, 255-271 (2012)
- [126]伊藤 健一「重金属類汚染対策に活用される粘土」, 無機マテリアル学会誌, Vol. 21, 68-76 (2014)
- [127]万福 裕造「除染技術の高度化—セシウムの濃縮分離 (放射性物質で汚染された土壌からの熱処理によるセシウム除去)」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 138-140 (2014)
- [128]渡邊 保貴, 小峯 秀雄, 村上 哲, 安原 一哉, 豊田 和弘「浄水汚泥に含まれる有機物の分解とせん断特性の関係に関する基礎的研究」, 土木学会論文集 C (地圏工学), Vol. 69, No. 1, 58-69 (2013)
- [129]小林 寛伊, 吉田 理香, 梶浦 工, 曾川 芳郎「蒸気化過酸化水素による病室内環境表面殺菌」, 医療関連感染, Vol. 3, No. 2, 15-18 (2010)
- [130]坂口 考司「植物のストロンチウム, カルシウム, リン酸の吸収・体内移動におよぼす蒸散作用の影響 作物のストロンチウム吸収とその分布 (第7報)」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 35, No. 6, 210-213 (1964)
- [131]杉田 収「人の健康と活性酸素」, 新潟県立看護短期大学紀要, Vol. 7, 9-19 (2001)
- [132]梅崎 健夫, 河村 隆「諏訪湖底泥の脱水・浄化対策の検討」, 信州大学環境科学年報, Vol. 29, 29-38 (2007)
- [133]牧野 知之「水による土壌攪拌・除去」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 132-135 (2014)
- [134]太田 健「水稻の放射性セシウム吸収抑制対策」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 90-93 (2014)
- [135]後藤 逸男, 蝸木 朋子「水稻への放射性セシウム吸収に対する天然ゼオライトの施用効果」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 121-124 (2014)
- [136]広末 英晴, 安部 英一, 山田 則行「水中における微粒子の凝集, 分散」, 浮選 (資源処理技術), Vol. 31, No. 2, 106-112 (1984)
- [137]小林 信介, 野村 真平, 藤村 幸弘, 坪井 博和, 木本 孝司, 板谷 義紀「水熱反応条件が下水汚泥処理残渣性状へ与える影響」, 化学工学論文集, Vol. 37, No. 5460-467 (2011)
- [138]金澤 誠司, 平尾 迪彦, 赤峰 修一, 市來 龍大, 大久保 利一, M. Kocik, J. Mizeraczyk「水面上放電で生成された OH ラジカルの LIF 法による検出」, 静電気学会誌, Vol. 34, No. 1, 14-18 (2010)
- [139]菅家文左衛門「生産者の被ばくからみた放射性物質汚染対策の課題」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 141-143 (2014)
- [140]船津 和夫「生体内活性酸素と疾患」, 歯科学報, Vol. 94, No. 8, 733-741 (1994)

## (参考文献一覧)

- [141]山田 興一, 原戸 卓雄, 塩崎 保美「赤泥の凝集, 沈殿」, 軽金属, Vol. 31, No. 1, 37-42 (1981)
- [142]山本 昌彦「層状はく離を利用した除染技術」, 無機マテリアル学会誌, Vol. 21, 128-135 (2014)
- [143]松尾 基之「多摩川底質中の硫酸還元菌による硫化鉄化合物生成と悪臭低減に関する研究」, 公益財団法人とうきゅう環境財団 研究助成・学術研究, Vol. 34, No. 250 (2005)
- [144]杉本 賢司, 大川原 良次, 氏家 知美, 遠藤 充泰「苔をつかった建物の除染報告」, 日本建築仕上学会 大会学術講演会研究発表論文集, 287-290 (2012)
- [145]渡辺 隆「地下水水質化学の基礎 3. 土壌・岩石化学の基礎」, 地下水学会誌, Vol. 39, No. 3, 217-228 (1997)
- [146]野中 邦彦「茶における放射性セシウム濃度低減技術の開発」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 113-116 (2014)
- [147]松梨 史郎, 今村 正裕, 井野場 誠治「貯水池低湿堆積物の嫌気化に関する実験的検討」, 電力中央研究所 研究報告書, V05015 (2006)
- [148]里見 知昭, 白井 雄介, 山崎 凌一郎, 高橋 弘「津波堆積物を用いた繊維質処理土の降雨に対する耐侵食性および浸透挙動に関する屋外試験」, 実験力学, Vol. 13, No. 4, 346-352 (2013)
- [149]大沢 吉範, 大木 宜章, 石田 哲朗, 関根 宏「電解処理した上水汚泥の法面緑化基盤材への適用」, 土木学会論文集, No. 629/VII-12, 47-55 (1999)
- [150]石田 秀輝「電気泳動成形とその制御因子」, 鉱物学雑誌, Vol. 22, No. 2, 79-86 (1993)
- [151]赤城 寛一, 毛利 光男, 田中 仁志, 石田 聖一「土の塑性指数と pH に着目した土壌洗浄における凝集沈殿・脱水プロセス管理」, 土木学会論文集 G, Vol. 62, No. 3, 359-368 (2006)
- [152]青山 要, 宮森 建樹, 脇山 哲也, 菊池 大輔「土の物理化学的性質が改良土の初期性状と郷土に及ぼす影響」, 土木学会論文集, No. 721/VI-57, 207-219 (2002)
- [153]小林 幹佳, 杉本 卓也, 山田 健太, T. D. Pham, 本荘 雄太「土壌と界面電気現象 3. 界面動電減少とその利用」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 3, 250-257 (2014)
- [154]小林 幹佳「土壌と界面電気現象 4. 表面電荷の測定とモデル」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 3, 258-263 (2014)
- [155]石黒 宗秀, 大島 広行, 小林 幹佳, 森崎 久雄, 田中 俊逸「土壌における界面電気現象と農業・環境-基礎から応用まで-」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 3, 274-278 (2014)
- [156]津村 昭人, 駒村 美佐子, 小林 宏信「土壌及び土壌-植物系における放射性ストロンチウムとセシウムの挙動に関する研究」, 農技研報 B, Vol. 36, 57-113 (1984)
- [157]塚田 祥文, 鳥山 和伸, 山口 紀子, 武田 晃, 中尾 淳, 原田 久富美, 高橋 知之, 山上 睦, 小林 大輔, 吉田 聡, 杉山 英男, 柴田 尚「土壌-作物系における放射性核種の挙動」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 82, No. 5, 408-418 (2011)
- [158]山口 紀子, 高田 裕介, 林 健太郎, 石川 寛, 倉俣 正人, 江口 定夫, 吉川 省子, 坂口 敦, 朝田 景, 和穎 朗太, 牧野 知之, 赤羽 幾子, 平舘 俊太郎「土壌-植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因」, 農業環境技術研究所報告, Vol. 31, 75-129 (2012)
- [159]神山 和則「土壌中の放射性物質の広域的な濃度分布調査とそのマッピング」, 日本土壌肥科学雑誌,

## (参考文献一覧)

- Vol. 85, No. 2, 73-76 (2014)
- [160]塚田 祥文「土壌中放射性セシウムの経時的な変化」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 77-79 (2014)
- [161]山崎 秀夫「東京電力福島第一原子力発電所事故で放出された放射性物質の移行と蓄積」, RADIOSOTOPES, Vol. 63, No. 6, 299-316 (2014)
- [162]遠藤 雅実, 鯉淵 幸生, 藤田 昌史, 鈴木 準平, 小倉 久子, 飯村 晃, 大畑 聡, 磯部 雅彦「東京湾における底泥酸素消費と微生物群集構造の関係」, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol. 66, No. 1, 1036-1040 (2010)
- [163]高島 征助, 林 伸幸, 中路 修平, 内藤 秀宗, 宮崎 哲夫, 藤森 明, 吾妻 眞幸「透析患者の血液中の高反応性物質の挙動—透析前・後の患者の血液のヒドロキシラジカルの消去活性」, 人工臓器, Vol. 29, No. 2, 419-425 (2000)
- [164]安田 徹, 日比野 憲治「原子力発電所の温排水が生物に与える影響 -内浦湾におけるムラサキガイの生存と温排水-」, 付着生物研究, Vol. 6, No. 1, 35-39 (1986)
- [165]飯島 崇文, 牧瀬 竜太郎, 村田 隆昭「難分解性有害有機物処理への適用を目指す OH ラジカル発生装置」, 東芝レビュー, Vol. 61, No. 8, 40-43 (2006)
- [166]菅原 正孝, 北尾 高嶺, 寺島 奉, 岩井 重久「熱処理汚泥脱離液の逆浸透膜透過特性」, 化学工学論文集, Vol. 4, No. 11, 43-48 (1978)
- [167]松枝 直人, 逸見 彰男, 吉永 長則「粘土鉱物構造中の電荷分布 -分子軌道法による計算例-」, 粘土科学, Vol. 30, No. 4, 240-243 (1991)
- [168]三浦 吉則「農業分野における放射性セシウム対策の福島県の取組み」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 144-147 (2014)
- [169]谷山 一郎「農産物と農地の放射能汚染」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 71-72 (2014)
- [170]宮原 佳彦「農地除染用トラクタによる表土削り取り作業技術」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 125-128 (2014)
- [171]西尾 尚道, 中島田 豊「廃棄物からの水素・メタン二段発酵プロセスの事業化に向けて」, 環境バイオテクノロジー学会誌, Vol. 9, No. 2, 89-93 (2009)
- [172]小林 浩幸「畑作物の放射性セシウム吸収抑制対策技術」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 94-98 (2014)
- [173]渡邊 好昭「反転耕による放射性セシウム汚染土壌の除染技術」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 129-131 (2014)
- [174]矢木 修身「微生物を活用するバイオレメディエーション技術の開発とそのリスク評価」, 環境バイオテクノロジー学会誌, Vol. 9, No. 2, 95-100 (2009)
- [175]畠 俊郎, 桑野 玲子, 阿部 廣史「微生物機能を用いた源一透水性制御手法に関する基礎的研究」, 土木学会論文集 G, Vol. 64, No. 2, 168-176 (2008)
- [176]上田 義勝「福島県における農業可能用地の土壌汚染調査とその対策について」, 生存圏研究, Vol. 8, 11-17 (2013)
- [177]金子 真司, 高橋 正通, 池田 重人, 赤間 亮夫「福島原発事故による森林生態系における放射性セシ



## (参考文献一覧)

- ウム汚染とその動態」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 86-89 (2014)
- [178]松岡 猛「福島第一原子力発電所の事故調査のあり方」, 学術の動向, 57-61 (2012)
- [179]佐藤 健二, 瀧内 伸, 角田 美里, 鈴木 龍馬, 佐々木 秀明, 坂本 直道「福島第一原子力発電所事故による汚染土壌からの放射性セシウムの除去と吸着」, 分析化学, Vol. 62, No. 6, 535-540 (2013)
- [180]河田 東海夫「福島地方のセシウム汚染状況について」, 保健物理, Vol. 46, No. 3, 193-196 (2011)
- [181]寺田 宙, 山口 一郎「放射性物質による食品汚染の概要と課題」, 保健医療科学, Vol. 60, No. 4, 300-305 (2011)
- [182]佐藤 至, 松坂 尚典, 西村 義一, 品川 邦汎, 小林 晴男「放射性物質除去剤としてのゼオライトの有効性 -<sup>54</sup>Mn および <sup>65</sup>Zn の生物学的半減期への影響-」, RADIOISOTOPES, Vol. 42, 289-292 (1993)
- [183]佐藤 至, 松坂 尚典, 西村 義一, 品川 邦汎, 小林 晴男「放射性物質除去剤としてのゼオライトの有効性 (2) -in vitro での <sup>54</sup>Mn 吸着特性-」, RADIOISOTOPES, Vol. 42, 569-574 (1993)
- [184]藪田 勝「放射線によるヒドロキシラジカル産生と酸化ストレス」, ビタミン, Vol. 85, No. 8, 441-442 (2011)
- [185]椿 淳一郎「放射能汚染土壌の大量その場除染技術の開発」, ケミカルエンジニアリング, Vol. 57, No. 6, 443-446 (2012)
- [186]佐野 誠, 中川 清晴, 小田 廣和, 小幡 斉, 木谷 伸二, 山崎 憲治「放射能除染排水中のセシウム除去技術の開発に関する基礎的研究」, 化学工学論文集, Vol. 40, No. 3, 261-265 (2014)
- [187]高橋 サク「放電によるシアン化水素の分解について (第 2 報) 無声放電による分解について」, 日本化学雑誌, Vol. 79, No. 5, 568-572 (1958)
- [188]鈴木 桃太郎, 近藤 正春, 中里 千代子「放電によるシアン化合物の生産反応の研究 (第 2~3 報)」, 日本化学雑誌, Vol. 77, No. 4, 568-572 (1956)
- [189]宮崎 正蔵, 高橋 サク「放電によるシアン化水素の製造」, 工業化学雑誌, Vol. 64, No. 3, 447-453 (1961)
- [190]鈴木桃太郎, 宮崎 正蔵, 高橋 サク「放電による青酸ガスの生成に関する研究 (第 1 報)」, 日本化学雑誌, Vol. 76, No. 5, 513-516 (1955)
- [191]鈴木桃太郎, 宮崎 正蔵, 高橋 サク「放電による青酸ガスの生成に関する研究 (第 2 報)」, 日本化学雑誌, Vol. 76, No. 6, 639-642 (1955)
- [192]鈴木桃太郎, 宮崎 正蔵, 高橋 サク「放電による青酸ガスの生成に関する研究 (第 3 報)」, 日本化学雑誌, Vol. 76, No. 11, 1208-1212 (1955)
- [193]鈴木 桃太郎, 宮崎 正蔵, 高橋 サク「放電による青酸ガスの生成に関する研究 (第 4 報)」, 日本化学雑誌, Vol. 76, No. 12, 1345-1350 (1955)
- [194]宮崎 正蔵, 高橋 サク「放電によるシアン化水素ガスの生成に関する研究 (第 6 報)」, 日本化学雑誌, Vol. 77, No. 11, 1643-1350 (1956)
- [195]鈴木桃太郎, 宮崎 正蔵, 高橋 サク「放電による青酸の生成過程について」, 日本化学雑誌, Vol. 77, No. 8, 1152-1158 (1956)
- [196]佐藤 努「無機汚染物質の除去・隔離のための層状化合物」, 無機マテリアル学会誌, Vol. 21, 42-48 (2014)
- [197]立花 太郎「無機固体の表面における色素の化学吸着」, 工業化学雑誌, Vol. 66, No. 8, 1054-1056 (1963)

## (参考文献一覧)

- [198]三宅 通博「無機層状化合物を利用した水環境浄化」, 無機マテリアル学会誌, Vol. 20, 335-339 (2013)
- [199]小林 達明, 山本 理恵「里山ランドスケープの放射性物質汚染に関する問題と今後の展望」, 日緑工誌, Vol. 38, No. 2, 265-273 (2012)
- [200]村松 康行, 杉山 翠, 大野 剛, 佐藤 睦人, 佐藤 守「林産物への放射性セシウムへの移行について」, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 85, No. 2, 117-120 (2014)
- [201]国分 秀樹, 高橋 正昭, 岩崎 誠二, 加藤 進, 上野 成三, 高山 百合子「浚渫汚泥を用いた干潟造成技術開発研究 (1) 英虞湾の造成干潟の環境への効果に関する調査」, 三重保環研年報, Vol. 46, No. 3 (2001)
- [202]高橋 正昭, 国分 秀樹, 岩崎 誠二, 加藤 進「浚渫汚泥を用いた干潟造成技術開発研究 (2) -脱水による浚渫汚泥の性状変化-」, 三重保環研年報, Vol. 46, No. 3 (2001)
- [203]国分 秀樹, 吉村 英基, 佐藤 邦彦, 加藤 進, 高橋 正昭, 上野 成三, 高山 百合子「浚渫汚泥を用いた干潟造成技術開発研究 造成干潟の浚渫土適正混合率と底生生物の関係」, 三重保環研年報, Vol. 47, No. 4, 32-40(2002)
- [204]国分 秀樹, 吉村 英基, 佐藤 邦彦, 加藤 進, 高橋 正昭, 上野 成三, 高山 百合子「浚渫汚泥を用いた干潟造成技術開発研究 (2) 人工干潟造成における浚渫土混合率と底生生物」, 三重保環研年報, Vol. 48, No. 5, 29-37 (2003)
- [205]井上 智裕, 福江 正治, 上原 弘次, 大木 和夫「浚渫度の溶出特性に関する実験的研究」, 東海大学紀要海洋学部, Vol. 3, No. 1, 1-8 (2005)