

# 湖沼底泥の湿式触媒酸化法による減容化と除染効果

原田 茂樹<sup>1\*</sup>、庄子 政巳<sup>2</sup>、伊藤 憲<sup>2</sup>、千葉 信男<sup>3</sup>、須藤 隆一<sup>4</sup>、北辻 政文<sup>1</sup>

<sup>1</sup>宮城大学食産業学部 (〒982-0215 宮城県仙台市太白区旗立2-2-1)

<sup>2</sup>千株株式会社セイスイ (〒980-0013 宮城県仙台市青葉区花京院2-1-11 三和プレシーザ仙台ビル8F)

<sup>3</sup>東北大学工学部 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-06)

<sup>4</sup>NPO法人環境生態工学研究所 (E-TEC) (〒984-0051 宮城県仙台市若林区新寺一丁目5-26-104)

## Volume Reduction of Lake Sediment and Decrease of its Cesium Content in Decontamination Process by Wet Oxidation Method

Shigeki HARADA<sup>1\*</sup>, Masami SYOJI<sup>2</sup>, Ken ITO<sup>2</sup>, Nobuo CHIBA<sup>3</sup>,  
Ryuichi SUDO<sup>4</sup>, and Masafumi KITATSUJI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Food, Agricultural and Environmental Sciences, Miyagi University (2-2-1 Hatadate, Taihaku-ku, Sendai, Miyagi 982-0215 Japan)

<sup>2</sup>Seisui Co. (2-1-11 Kakyoin, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-0013 Japan)

<sup>3</sup>Faculty of Engineering, Tohoku University (6-6-06 Aoba, Aramaki, aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579 Japan)

<sup>4</sup>E-TEC (5-26-104 Niidera 1-chome, Wakabayashi-ku, Sendai, Miyagi 984-0051 Japan)

### Summary

Wet oxidation method was applied aiming to decrease cesium contents in lake sediment. In this research, “reactive oxygen water”, that is prepared from hypochlorous acid by contact with metal ceramics, was reacted with three kinds of samples, that is, lake sediment, mixture of lake sediment and fallen leaves, and incineration ash of fallen leaves. Experimental results revealed that sample volume was reduced by means of wet oxidation of organic components in samples and that a large amount of cesium contents were transferred from sample to water phase.

**Key Words:** Decontamination of cesium contamination in lake sediment, Wet oxidization method, Reactive oxygen water, Washout

### 1. はじめに

除染において、基本的なアプローチはまずセシウムを含む媒体を分離し、減容化して、セシウムを多く含有する部分だけを保管するということだと考える。もちろん、保管と並行して、セシウム分だけを化学的・物理的に除去する技術も重要だと考える。特に除染土壌からの除去技術事例は、第2回放射能除染学会研究発表会で多く報告された<sup>1-6)</sup>。

一方、筆者らが同研究発表会の報告<sup>7)</sup>で主張したのは、森林からのセシウム流出に注目し、水系や農地へのセシウム拡散(森林に沈着したセシウムの雨天時流出による二次的汚染と考える)を防ぐことの重要性である。特に泥や落ち葉の形でセシウム拡散を防ぐことが重要なのではないかと、ということである。

森林域からのセシウム流出については、溶存態よりも懸濁態のセシウム流出が大きいという台風時の郡山での観測結果<sup>8)</sup>や、小さい粒径の土粒子がもっとも重要であるという筑波試験

地での報告<sup>9)</sup>がある。このことから、まず懸濁態のセシウム流出への対応が重要であるといえよう。溶存態セシウムへの対応については考察で述べる。

著者らは、懸濁態セシウムとして、土壌・泥とともに、落ち葉や枯れ枝、そしてそれがため池に蓄積した、ため池底泥を対象とする。落ち葉や枯れ枝や土はそのまま流出しても問題だが、仮にいったん流出を免れても土へセシウムが移行してまた葉や枝になり、その後より大きな降雨事象のときに流出する可能性がある。沈着の多いところは、巨大なセシウムのリザーバーとみなすべきということである。その状況については、宮城県南で、福島県の境にある丸森町において、予備調査を平成25年9月に行い<sup>10)</sup>、平成25年12月に本調査を行った。その結果、森林における落ち葉やその下の土壌表層には10,000 Bq/kg前後のセシウムが蓄えられており、森林除染作業を進めるとともに、その流出を急いで食い止める必要性が確認され

\*Corresponding author: TEL: 022-245-1435, FAX: 022-245-1534, E-mail: haradas@myu.ac.jp

ている。つまり、森林除染を行っていく必要性はもとより、それと並行するか先んじて、第2回環境放射能除染学会で述べた通り、森林から土壌・泥、落ち葉・枯れ枝が流出することを早急に食い止める「トラップ方法」と「トラップ後の処理方法」を同時に検討すべきということである。「トラップ方法」は、一部はオープンな場で討議を行っている<sup>10)</sup>が、検討すべき点を残しているため、上述の本調査の結果と併せ別稿に譲るとし、本稿では、「トラップ後の処理方法」についての報告を行う。

なお、森林の落ち葉下部土壌に移行した土壌は放置できるという考えもある。これは土壌から下方の地下水などへは移行しない、という考えだが、もし土壌そのものが流出するならばそれは問題になると著者らは考えており、別途検討の必要がある。土壌の一部としてため池の底泥を考えれば、流出した落ち葉や土壌がその後ため池の底に沈んだ（ため池内の物質形態変換による粒子の沈降分も含んでいる）として、それにとらえられたセシウムは放置できるかどうかの明快な議論を行うべきであろう。この点については、丸森町での浅いため池の観察結果も含み、考察で述べる。

以下、本稿では、福島県内で採取した落ち葉を含むため池底質と、比較として落ち葉や枯れ枝などを含むものの焼却灰について、湿式触媒酸化法による減容化とセシウム濃度低下について得られた結果を示す。

## 2. 方法：湿式触媒酸化法の改良法としてのメカセラ法について

### (1) 活性酸素水の生成とセシウム除去への利用の理由 (参考文献 11、12 の要約である)

次亜塩素酸を滴下した水を、3種類の金属酸化物に接触させることにより、ハイドロオキシサイドとヒドロキシラジカルを高濃度に含む活性酸素水（メカセラ水と呼ぶ）を得られることが実験的に証明されている。この活性酸素水を、通常の生物処理フローにおける各反応槽に供給することにより、有機成分の酸化分解が卓越し、水質改善とともに汚泥が減少することが期待される。活性酸素水はヒドロキシラジカルなどのラジカルを含むため、塩素や次亜塩素酸よりも酸化力が強い。そのため、現実の農業集落排水処理施設において、50%以上の汚泥発生削減がなされ、水質も浄化されている（BOD、COD、TNなどが90%程度除去される）ことが確認されている。

したがって、メカセラ水を用いることで、懸濁物質（落ち葉や土壌有機物）の減容化が期待される。同様の効果は光触媒酸化法でも期待できる。しかし、メカセラ法では光を必要とせず、したがって、コストも低いことがわかっている。

### (2) サンプルとその処理

福島県内のため池の底泥を2つ（表1のサンプルAとC）および比較のため福島県内の焼却灰を2つ（表1のサンプルB

とD）を、前項で示した方法で処理した。それぞれ濃度レベルが違うことから比較としてふさわしいと考えた。サンプルAは落ち葉を含んでいる。また、サンプルBとDは落ち葉や枯れ枝などを燃焼したものの灰を多く含んでいる。すべて1kgのサンプルを図1のフローで処理した。ただし、洗浄水の量がそれぞれ異なるうえにその量が計測されていない。

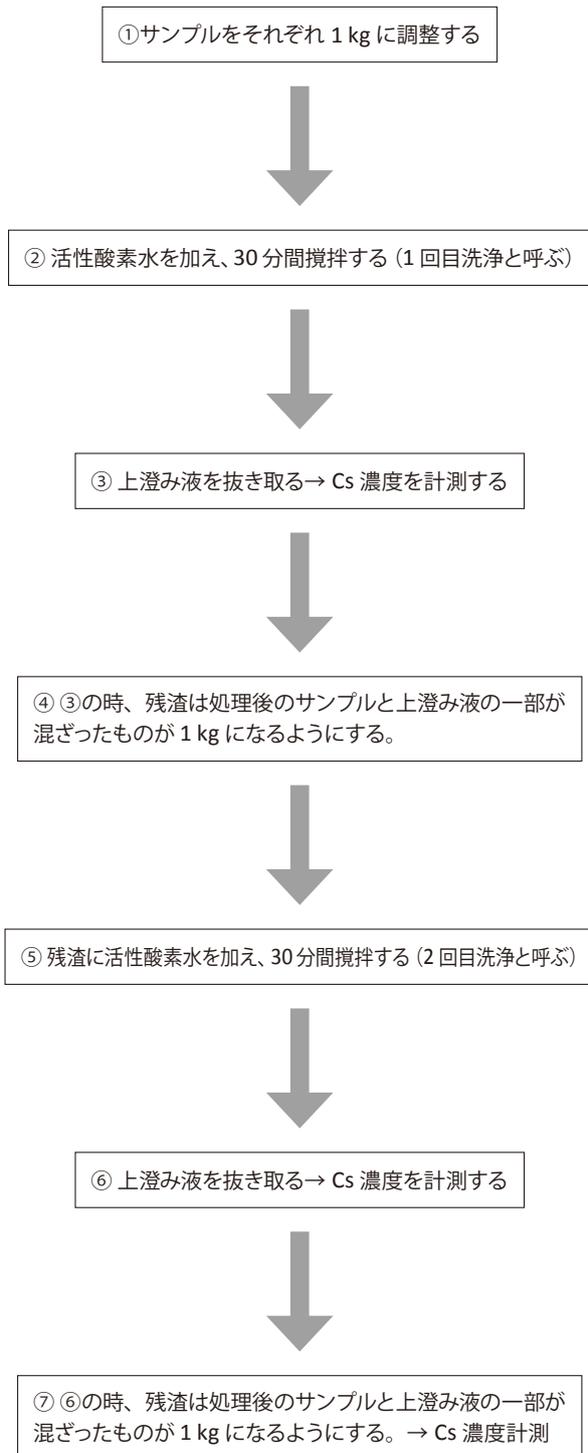


図1 4つのサンプルに適用した湿式触媒酸化法のフロー



図2 処理後残渣と洗浄水の混合液(左) および洗浄水(右)



図3 図2の混合液を7000 rpmで100分間遠心分離した液(左) および洗浄水(右)

また、「処理後」サンプルの量は、処理残渣と上澄み液の混合状態として1 kgである。そして、「処理後」サンプルのセシウム濃度は、上澄み液と残渣の混合状態の計測値である。

「処理後」サンプルの例として、落ち葉1 kgを図1のフローで処理した場合のものを示す。図2の左側が、処理残渣と上澄み液が混合した状態である(比較として右側に洗浄水を満たしたボトルを示す)。正確には処理残渣は1 kgではない。図3の左側のボトルに示すように、混合状の「処理後」サンプルは、遠心分離(7000 rpmで100分間)を行うと、右側のボトルに示す洗浄水と近い色度のものがほとんどであり、残渣そのものは、写真からは判別できないほど少ない量であることがわかる。これは、参考文献11に示した農業集落排水処理施設の汚泥が減少するのと同じメカニズムで処理前よりも有機物分が酸化分解によって減ったためと考えられる。同じ文献では、一般的な水処理法よりも、活性酸素を用いた触媒酸化法によって、発生汚泥が65%削減すると示されている。汚泥と、図3の左側ボトルの底にある残渣とは、含水率が違うため見かけの比較はできないが、元の1 kgの落ち葉は少なくとも大きく減容化されていると考えられる。

セシウム濃度はすべて、ゲルマニウム半導体検出器で計測された。

### 3. セシウム濃度低下に関する結果

表1に、図1のフローで、4つのサンプルを処理した結果を示す。移行とは、処理前のセシウム量から処理後のセシウム量を引いたもので、移行率とはその処理前のセシウム量に対する百分率を示している。移行分は、洗浄水に移行したものと考え議論を進める。

移行率は、サンプルAのみ70%台だが、他の3つは90%台である。サンプルAは落ち葉を含んでいる点がおなじめ池底泥でも、サンプルCと違う。一般に、焼却灰は水に洗い出される効果が高いことがよく指摘される。サンプルBとDの移行率が高いことはその指摘と矛盾しない。この移行率を目安として考えたとき、落ち葉を含まないサンプルCのため池底泥でも同様の移行率が示されたことは、この技術には、水への高い洗い出し効果を示す、という期待がもてる。

洗浄水中のセシウム量については、上述のように、洗浄水量が統一されていない上、量が計測されていない場合が多い

表1 4つのサンプルの処理結果

サンプル種	処理前			処理後			洗浄水 Cs 濃度		移行 Cs 量 Bq	移行率 %
	試料量 kg	Cs 濃度 Bq/kg	Cs 量 Bq	試料量 kg	Cs 濃度 Bq/kg	Cs 量 Bq	1回目 Bq/kg	2回目 Bq/kg		
A ため池底泥と落ち葉	1	15700	15700	1	4700	4700	210	135	11000.0	70.1
B 焼却灰	1	2500	2500	1	250	250	-----	25	2250.0	90.0
C ため池底泥	1	22100	22100	1	2540	2540	-----	210	19560.0	88.5
D 焼却灰	1	1490	1490	1	136	136	240	150	1354.0	90.9

ので表1には示していない。しかし、濃度は、処理前の濃度の高いAとCでも100～200 Bq/kgの値まで下がっている。

#### 4. 考察

##### (1) 現在の処理方法の効果

結果で述べたように、水への洗い出し効果が認められる。ただし、落ち葉を含むものについて、最適な処理フローを確立する必要がある。

2回の洗浄水の濃度を見ると、サンプルAとDでは、Aは一回目が210 Bq/kgで二回目が135 Bq/kg、Dは一回目が240 Bq/kgで二回目が150 Bq/kgであった。すなわち、洗浄プロセスを増やせば、洗浄水の濃度が下がっていくことが期待される。しかし、そのために水の量が増えてしまうこととなる。

どこまで濃度を下げるべきかについて、現在参考になるのは、飲み水の基準である10 Bq/kg、そして最近、福島第一原発からの汚染水の基準として示された15 Bq/kg、海水浴場の基準である10 Bq/kgなどである。筆者らは、飲み水や海水浴場の基準である10 Bq/kgを目標にするべきではないかと考えている。しかし、この時に発生する水の量を考え、濃度が低下するベネフィットと、水量が増えるコストを何等かの方法で比較し、この処理方法を実現化するためのガイドラインを設けることが次の目標である。ここで強調したいのは、目標濃度を定めることができれば、それに向かった処理スキームを立てるということである。図1に示したプロセスを繰り返せば、洗浄水の濃度が低減することは、予備的な実験でも確認されている。どの程度まで濃度を下げるか、どの程度の水量を許容するかについての議論が必要だと考える。別途、洗浄を繰り返した時にどの程度、残渣のセシウム濃度が下がるかについて今後検討する必要がある。つまり、残渣の濃度があまり下がらないならば、洗浄プロセスを繰り返すよりも、希釈して放流の方が効果的であると考える。

##### (2) ため池の底泥は処理すべきか

筆者らは処理すべきと考える。まず、ため池などが浅い場合、水位変化などにもより再懸濁の影響が無視できないからである。例として、宮城県の丸森町のあるため池で平成25年5月に撮影した写真を図4に示す。このため池でその2か月程度前に観察したときには底質（落ち葉と泥）は見えなかった。しかし図4のように水位は大きく低下し、落ち葉が露出している。また手賀沼でも水位が2 m程度の場合、再懸濁が起こることが指摘されており<sup>13)</sup>、ため池の水塊の物理条件（混合特性や循環特性など）から検討する必要があるが、概論として浅いため池では底泥を除去して処理する必要があると考える。

次に、底質中の有機物を起点とした腐生連鎖の生起の可能性があるのである。筆者ら自身は精緻な検討はしていないが、水域で溶存態のセシウム濃度が低くても食物連鎖を通じた濃縮（Bio-concentrationとBio-accumulationを併せた考



図4 丸森のため池

え<sup>14,15)</sup>にさらにBio-Magnification<sup>16)</sup>を併せた考えが必要だと考える)があり、海域での水産物のセシウム濃度が溶存態濃度よりも大きく高まる可能性が指摘されている<sup>17)</sup>。さらに、底泥中でも、摂食形態によっては体内のセシウム濃度を高くする生物の存在もある<sup>9)</sup>と考えられる。溶存態からのセシウム循環については別途詳細な議論を行い、処理・制御をめざす研究へと反映されるべきと考える。

#### 5. 結論と今後の課題

現在までに得られているデータは、ため池底泥と焼却灰の濃度を下げること、そのときに水へと移行していることを明示している。そして、処理後の上澄みを分離すれば、参考文献11, 12にあるのと同様、減容化が進んでいると考えられるので、そもその除染の目的である、「減量化しながらセシウム濃度を下げ、分離・保管する」ということには寄与できる。

一方、吸着体を用いた処理についても検討を進めている。しかし、現在、吸着体へのセシウム移行量を正確に求めることに課題がある。まずそれを進め、吸着効果を定量化するつもりである。

また許容される洗浄水の水量と濃度を定め、それに向かつて処理フローを作成することも課題である。

#### 謝 辞

平成25年11月に琉球大学農学部で行われた、公益社団法人 日本水環境学会のノンポイント汚染専門委員会による、「流域管理のためのノンポイント汚染研究の動向と課題」における討議において多くの知見が得られ、本稿に反映したことを記す。丸森町での調査にご協力いただいた町の方たちに感謝申し上げます。本研究は宮城大学 指定研究として行われた。

## 参 考 文 献

- 1) 阿部紘子、中村秀樹、松宮浩志、田嶋直樹、金子昌章：シュウ酸等を用いた汚染土壌除染法の除去率向上の検討。第2回環境放射能除染研究発表会要旨集、14(2013)
- 2) 木下哲一、谷本祐一：超音波を用いた土壌からの放射性セシウムの除染。第2回環境放射能除染研究発表会要旨集、15(2013)
- 3) 白石祐彰、三苫好治：ナノカルシウムによる模擬セシウム汚染土壌の乾式分級試験(仮題)。第2回環境放射能除染研究発表会要旨集、16(2013)
- 4) 二見堅一、坂下大地、下村達夫、関根智一、三甘崇博、佐久間博司：土壌からの放射性セシウム除去技術の開発(第2報)―土壌細粒分から溶離した放射性セシウムの回収―。第2回環境放射能除染研究発表会要旨集、17(2013)
- 5) 神谷昌岳、近藤充記、比氣朋典、山口克彦、河津賢澄、中平敦：除染された土壌からの放射性Csの分離濃縮と簡易評価システムの開発。第2回環境放射能除染研究発表会要旨集、18(2013)
- 6) 池上麻衣子、福谷哲、米田稔、島田洋子、松井康人：土壌の熱処理に伴うCs溶出量の変化。第2回環境放射能除染研究発表会要旨集、20(2013)
- 7) 原田茂樹、北辻政文、庄子政巳、伊藤憲：湿式触媒酸化法の改良法によるセシウム含有泥状物質減量と分離。第2回環境放射能除染研究発表会要旨集、19(2013)
- 8) 篠宮佳樹、玉井幸治、小林政広、大貫靖浩、清水貴範、飯田真一、延廣竜彦、澤野真治、坪山良夫、蛭田利秀：森林流域から大雨時に流出する放射性セシウムの挙動、第47回日本水環境学会年会 講演集、560(2013)
- 9) 鈴木規之、今泉圭隆、大原利真、水落元之、林誠二、森野悠、東博紀、松崎慎一郎、田中敦、高木麻衣、中山祥嗣：第4章 環境中での放射性物質の動態解明と機構調査。「東日本大震災後の災害環境研究の成果」、pp.65-90。独立行政法人 国立環境研究所、つくば(2013)
- 10) 原田茂樹、北辻政文：浸透工法によるノンポイント制御研究の事例と課題。第16回 日本水環境学会シンポジウム講演集、198-199(2013)
- 11) 原田茂樹、庄子政巳、伊藤憲：メカセラ法の原理と今後の展開。環境浄化技術、12、63-66(2013)
- 12) 特許第3537085「スーパーオキサイド発生法」
- 13) 中田利明、井上智博、飯村晃、横山智子、平間幸雄、藤村葉子：手賀沼底質における深度別放射性セシウム濃度。第16回 日本水環境学会シンポジウム講演集、200-201(2013)
- 14) Wang, X. L., S. Harada, M. Watanabe, H. Koshikawa, H. J. Geyer: Modelling the Bioconcentration of Hydrophobic Organic Chemicals in Aquatic Organisms. *Chemosphere* 32, 1783-1793(1996)
- 15) Wang, X. L., S. Harada, M. Watanabe, H. Koshikawa, K. Sato: Determination of Bioconcentration Potential of Tetrachloroethylene in Marine Algae by <sup>13</sup>C. *Chemosphere* 33, 865-877(1996)
- 16) 川合真一郎、張野宏也、山本義和：第10章 生物濃縮と生物モニタリング、「環境科学入門 地球と人類の未来のために」、pp.117-124。化学同人、東京(2011)
- 17) 勝川俊雄 公式サイト：漁業について語ります。http://katukawa.com/?page\_id=4304

2013年12月19日受付

2014年2月19日受理

## 和 文 要 約

除染においては、1) セシウムを高濃度に含むものの分離、2) それを処理し減量とセシウム濃度低下を図る、という2つの重要な目標がある。この研究では、ため池底泥を主な対象として、次亜塩素酸を金属セラミックスに接触・発生させた活性酸素水をため池底泥に与えることによって、ため池底泥の酸化分解による減容化とセシウム濃度の低下を図る技術の効果を示すデータを報告する。ため池底泥、落ち葉を含むため池底泥、落ち葉を燃やした焼却灰の3種類のサンプルにおいて、減容化される際に、セシウムが水へと洗い出される効果が高いことが示唆された。