

森林バイオマスの減量・低濃度化のための 湿式酸化法操作条件の検討

原田 茂樹^{*}、柳澤 満則、高橋 信人

宮城大学 食産業学部 環境システム学科 (〒982-0215 仙台市太白区旗立 2-2-1)

Consideration of the Wet Oxidation Method Operation Condition for Reducing Volume and Cesium Concentration of Forestry Biomass

Shigeki HARADA^{*}, Mitsunori YANAGISAWA, and Nobuto TAKAHASHI

Department of Environmental Sciences, Miyagi University
(2-2-1 Hatadate, Taihaku-ku, Sendai, Miyagi 982-0215, Japan)

Summary

The strength of the wet oxidation method using the sodium hypochlorite in a fully-mixed system used in this study has already been clarified that the method is safe (no emission of gaseous cesium is occurred during oxidation, thus, 100% cesium budget was obtained) and effective in reduction of both volume (more than 50%) and cesium concentration (more than 50%) of forestry biomass. However, we did not apply the method to forestry biomass of big varieties including their cesium concentrations, sizes and degrees of solidity (flexibility). In this report, we performed wet oxidation experiments using four types of forestry biomass to clarify the suitable operation conditions aiming to utilize this method for on-site forestry decontamination measures. Based on the results, we also knew the mechanism of reduction of volume and cesium concentration. Finally, we confirmed the feasibility of the method based on the actual volume of the leaves fallen at the existing forestry area at the northern part of Miyagi Prefecture, Japan.

Key Words: Wet oxidation, Cesium decontamination, Sodium hypochlorite, Volume reduction, Cesium concentration reduction

1. はじめに

宮城県の福島県境にある丸森町(図1)においては、特に最南端の筆甫地区森林において震災後にセシウムの沈着量が多く、その影響が懸念されてきた。筆者は2013年より現地で調査を開始しており、現地での空間線量率の低減傾向、セシウム動態(森林から溪流部を通じたバイオマスや土壌の流出傾向や樹林によるセシウムの移行形態など)を報告するとともに、その機構解析を行ってきた¹⁻⁵⁾。

丸森町は震災直後から町全体で空間線量率の調査を行い公表している。丸森町HPにおいて閲覧できる「住民の皆様へのお知らせ」では町内90地点の空間線量率が示されており、その時間経過を見れば町全体で空間線量率が低下していることが明白である。「住民の皆様へのお知らせ」の最新号である145号⁶⁾を見ると、90地点において、空間線量が毎時0.23 μSvを超える地点はみられない。この値は、丸森町

が「丸森町除染実施計画⁷⁾」に基づき除染対策の実施の目安としている値である。

筆者が丸森町で行っている調査の主要な対象地は丸森町筆甫地区の森林部である¹⁻⁵⁾。特に、農地や居住地など人間活動の場へと開けていく森林の端の部分を「森林エッジ」と呼び、5年以上にわたり調査を行っている⁸⁾。森林エッジは営農を中心とする人間活動の場が開ける場である。森林エッジの内側に直径70 m程度の牧草地が開けており(その外側を樹林帯が囲む形状となっている)、牧草地内に空間線量率の計測定点を設け5年間の断続的観測を行っている。森林エッジでは水文学出現象の影響、樹林の活動等により、空間線量率の時間変化は複雑な挙動を示す^{1,2)}が、自然の低減が観察され、2017年6月時点で毎時0.3~0.4 μSvにまで低下している⁴⁾。

このような場所でのセシウム動態や制御技術に関する研究

*Corresponding author: Phone +81-22-245-1435 (Dial In), Fax +81-22-245-1534, E-mail: haradas@myu.ac.jp

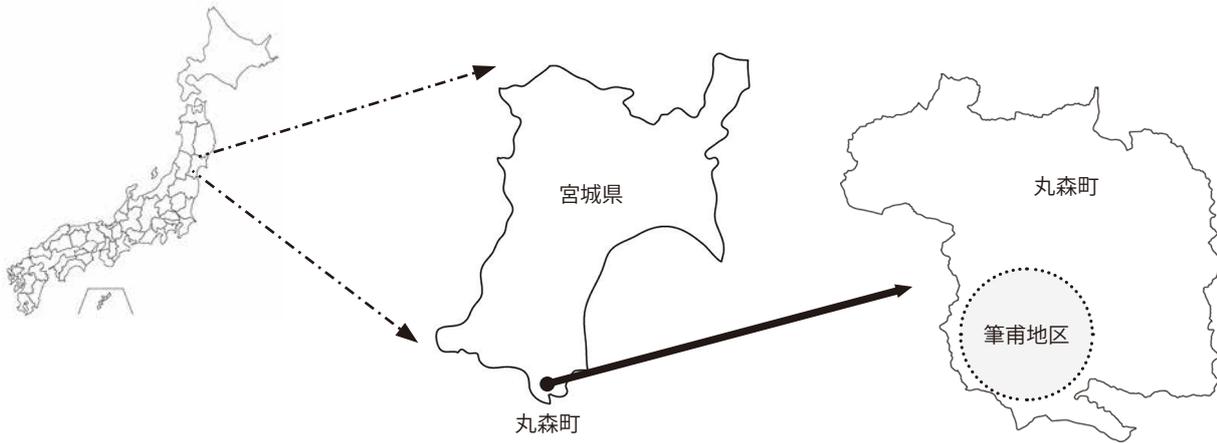


図1 宮城県丸森町と筆甫地区の位置

はいかなる意味をもつてであろうか。筆者らは、「緊急的な対策をとる必要のないレベルに至り、今後もモニタリングを継続しさらなる低減を確認することが最も重要な点といえる」ということを大前提とし、このようなレベルまで低減した場でありかつ未だセシウムが樹林への移行等の「セシウムの動き」が観察される場であることから、「現実的な視点で、かつ将来への備えを意識してセシウムの森林での動態や流出制御技術について検討すること」の重要性が高いと考えている^{8,9)}。特に制御技術の検討の重要性は高いと考えており、以下では制御技術を中心に述べる。

その前提、および求められる制御技術の特性を明らかにするために、丸森町の社会条件を整理する。丸森町の目標は、「セシウム汚染からの脱却」から現在は「新たな町作り目標の立案」にシフトしている^{10,11)}。町では少子高齢化の対策立案が急がれており¹²⁾、町の恵まれた自然や伝統・文化をいかし、観光化や食品のブランド化など新産業創出を通じて町おこしを行うことを図っている¹⁰⁻¹²⁾。その上で、森林・水系・農地にめぐまれた丸森町¹¹⁾において、森林のセシウム汚染対策として求められることは、「森林の下流を含めた地域全体のリスクを下げることにつながる」ものである⁸⁾と考える。森林の下流までを含めた制御技術の考え方は、その詳細については別稿⁸⁾に譲るが、①森林から流出するセシウム含有物質¹³⁾(本稿では特にバイオマスに注目している)を流出抑制施設によって捕捉する技術を検討し⁸⁾、②同時に森林エッジ内に存在するバイオマスや、流出抑制施設に捕捉されたバイオマスの減量と低濃度化を進める技術を検討し⁸⁾、③さらにその処理により発生する残渣などの保管や管理を行う技術を検討する、という三段階になる。本稿では第二段階目の技術を対象とする。その時、落葉などのバイオマスに付着するあるいは含まれるセシウムを液相(後述のように超純水と次亜塩素酸ナトリウムの混合液)中に移行する技術を対象とする。液相に存在するセシウムについては、copper hexacyanoferrate composite

を用いて液相から除去する方法¹⁴⁾などが提案されている。また、筆者らの既報¹⁵⁾で示したように環境省の放流水の基準を示す式に液相中のセシウム濃度をあてはめ放流の可能性を判定する考え方もある。つまり、液相までセシウムを移行させればその後の対応については別に検討されているという考えに本研究は基づいている。

具体的技術として、著者らは湿式酸化法に注目してきた。既報^{5,8,15-17)}では、完全混合系内で加温しながら次亜塩素酸ナトリウムとセシウム含有バイオマスを反応させる技術を提案した。安全性確保のため232.0 Bq/kgの低濃度落葉を中心として用いた報告¹⁵⁾では、減量率・セシウム低濃度化率とともに50%以上を示した。残渣の成分を分析した結果からは、①難分解性のリグニンが大きく低減することが減量率の高さに結びついている、②キシランやセルロースは低減しながら残存するが、再利用可能であり、処理による減量分と再利用分を併せれば、処分・保管すべき残渣量はさらに減量される、という2点が明らかとなった。完全混合系という簡単な系で、固液比を固定(40 g D.W.を4 L液相と混合)すれば、次亜塩素酸ナトリウム濃度(0 ppm = 超純水から10,000 ppmまで)、反応温度(50 から 90℃)、反応時間(1.5 から 3 h)の3つの変数のみで制御できるという簡便な処理方法であるに加え、セシウムの収支が100%とれる、すなわち処理中に大気中に損失することがない安全な方法である、という大きな特徴がある^{5,8,15-17)}。なお、残渣の写真から、葉の組織が破壊されて減量と低濃度化が起きていることが確認されており¹⁵⁾、葉の表面からの溶脱や素早い水溶性成分の溶出も起こるがそれは低濃度化分のごく一部であることが確認されている¹⁵⁾。バイオマスや土の減量と低濃度化については多くの技術が提案されている。最も簡易な減量方法としては燃焼があるが、ガス態セシウムや高濃度焼却灰が発生する問題がある(600℃程度で気体のセシウムが発生する¹⁵⁾といわれている)。その意味からは、処理中に損失するセシウム

がない安全な手法であることが、湿式酸化法の最も有利な点だといえる。

本研究の目的は、最終的には、既報¹⁵⁾で確認された原理を発展させ、森林でのオンサイトのバイオマスの減量・低濃度化技術として実用化することであるが、その前段階として調査を継続してきた当該森林エッジをモデルサイトと考え、そこで生息する樹林から発生する複数種のかつ樹齢の異なる樹林からの落葉が混在した状態で処理する時に、減量率と低濃度化率の上で最適といえる操作条件を検討することである。そのため、まず、牧草地内にどのような樹種・樹齢の樹林があるかを調べ、特徴的な樹林からの落葉を選んだものを中心として処理対象落葉を決定し、個々の落葉の処理の効率（減量率と低濃度化率の高さ）を様々な条件で求めた。また、個々の落葉の処理の効率の違いから、湿式酸化法による減量および低濃度化のメカニズムについて考察した。

選んだ処理対象落葉は、既報¹⁵⁾で用いた落葉と違う条件のものとした。まず、濃度が高く(500 Bq/kg程度)かつ硬く大きな葉を処理対象とし、セシウムを含む試料であることから手順を減らすために、既報¹⁵⁾とは異なり破碎しないで処理し、収支が100%とれるかを確認し、減量化やセシウム低濃度化の度合いを調べた(RUN 1、後述)。その結果を踏まえ、特に反応温度に焦点を絞った検討を行い(RUN 2、後述)、減量率やセシウム低濃度化率の高さから、最適と思われる反応温度を決定した。その際、既報¹⁵⁾でごく一部の結果を報告した実験結果(本稿ではRUN 4、結果比較用に用いるもの、

後述)を利用した。その後、現有していた中で最も濃度が高い葉(1,000 Bq/kg程度)に対して最適温度を適用し、収支が100%とれるか、さらに減量化やセシウム低濃度化の度合い、そして既報で行った処理前落葉から処理後残渣への成分変化を調べた(RUN 3、後述)。この葉は落葉ではなく若い樹の生葉を採取したものであり、落葉との処理の効率の違いから、湿式酸化法による減量および低濃度化のメカニズムについての新たな知見を得ることができた。

最後に、当該森林エッジをモデルサイトとしてオンサイト処理が可能であるかを、量的に検証するために、牧草地の観察により、森林エッジから流出していくと思われる落葉量をだまかに推定し、本処理手法の量的現実性について検討した結果を示す。

2. 実験方法

(1) 森林エッジの牧草地に繁茂する樹林の多様性調査と処理対象落葉の選定

森林エッジの牧草地上方からの紅葉期のドローン写真(図2)を示す。この図をもとに森林エッジの紅葉状態を解析した。図2の上方には深い森が続いている。その森が終わる手前に楕円形の牧草地(長径約70 m)がある(図2中に示した)。そのさらに下方に樹林帯があり、その外側を溪流(宮城県と福島県の県境にあたる)が流れており下流の松ヶ房ダムを経由して海域に至る。この森林エッジにおいて、牧草地より上方の樹林からの落葉は通常は溪流に流出することはない。

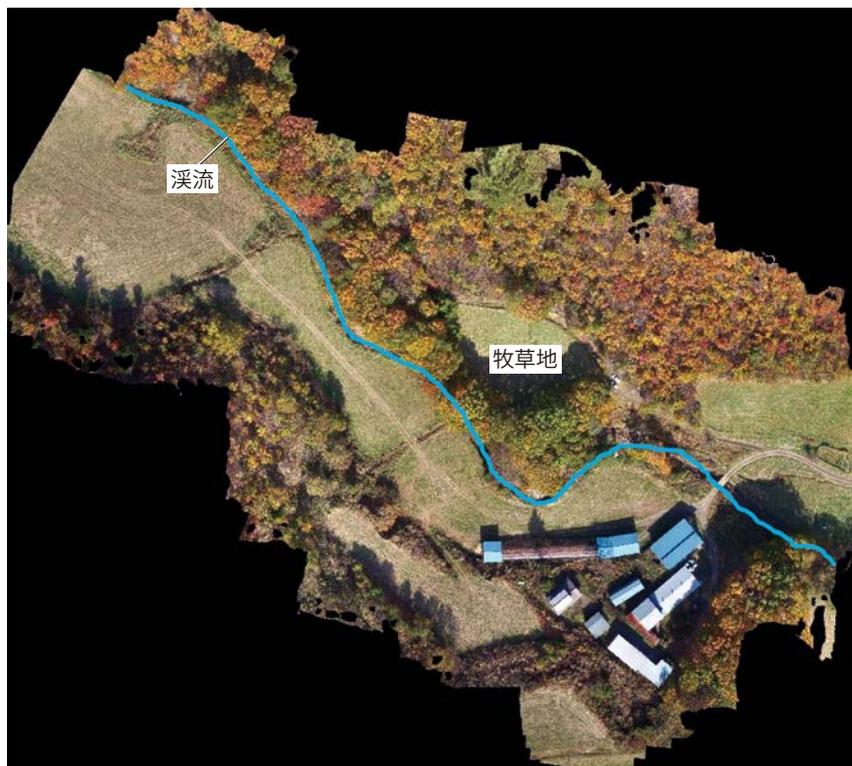


図2 2013年よりモニタリングを継続している牧草地直上からの紅葉期の写真

したがって、溪流に沿って生育する樹林帯から発生する落葉量を推定することが重要となる。なお、溪流のさらに下方には広い牧草地があり畜舎もみられる。

図2において同様の紅葉状態を示している部分を網掛けして図3に示した。うち、ポリゴンAとしたものは、現場での網掛けしたポリゴン内に生育する樹林の状態（樹林の高さ、太さ、葉のつき方など）の観察から、網掛けしたポリゴンの平均的性質を表すとして選んだひとつの樹林帯である。ポリゴンAは、ある程度の広さ（網掛けしたポリゴンの約6.7%）を持ち、一方、ポリゴン内の全樹林(32本)を調査することが可能な樹林帯である。

32本の樹林を調査した結果では、広葉樹が31本を占め、そのうち、コナラ、クヌギが28本であった。さらに樹齢に注目すると同じコナラでも老木と若木では土壌からのセシウムの移行に違いがあるためか、2017年11月時点で、老木では生葉のセシウム濃度が400 Bq/kg程度であるのに対し、若木では生葉のセシウム濃度は1,000 Bq/kg近い値を示した（その葉が落葉した後に採取・計測し、落葉でも同じ程度のセシウム濃度を示すことを確認している）。

これらのことから、処理対象落葉として、牧草地表面から採取したA-3、若木の生葉であるNO.9を選び、近隣の違うエリアで採取したA-17を加え、処理対象落葉とした。選定した落葉は、大きさ、かさ密度（葉の堅さ、厚さ、およびその結果としてのかさ張りの度合いを示す）などの物理的性状が個々に異なる（表1）。さらに3つの落葉のセシウム濃度も異

表1 用いた落葉の物理的性状

落葉名	採取場所	幅 (cm)	長さ (cm)	かさ密度 (g/L)	備考
A-3	丸森町筆甫牧草地表面	4～7	6～10	9.4	
NO.9	丸森町筆甫牧草地樹林	2.5～4	3～5	5.6	
A-17	丸森町筆甫川平地表面	3～5	5～8	13.8	
A-14	丸森町筆甫牧草地表面	3～6	5～8	-----	*

*表2、3で示すRUN 4（: RUN 1～3との比較を目的とするRUN）で用いた落葉と同じ性状のもの。Harada & Yanagisawa (2017) のExperiment 2で用いた落葉と総Cs濃度は違うが物理的性状が類似しているものであり、写真を図4 (d) に示す。

なる（表2）。表1には、上述の3つの葉の処理の結果と比較するために、表3（後述）および図11（後述）で減量率を示す既報¹⁵⁾で用いた落葉と性状が同じA-14を加えている。A-3、NO.9、A-17、A-14の写真は図4 (a)～(d)に示す。落葉の性状のうち大きさは、図4から読み取ることができ、A-3はおおむね幅4-7cm程度、長さ6-10 cm程度（図4 (a)）、A-17は幅3-5 cm程度、長さは5-8 cm程度（図4 (b)）、NO.9は幅2.5-4 cm程度、長さ3-5 cm程度（図4 (c)）、A-14は幅3-6 cm程度、長さ5-8 cm程度（図4 (d)）である。表1にはその値を示している。しかし、図4は全実験終了後に撮影したものであり、図4 (b)のA-17の落葉は残存量が少なく、処理時に用いた落葉よりも小さいものや欠けたもののみ撮影できた。A-17は、実験に用いたものは実際にはより大きく、

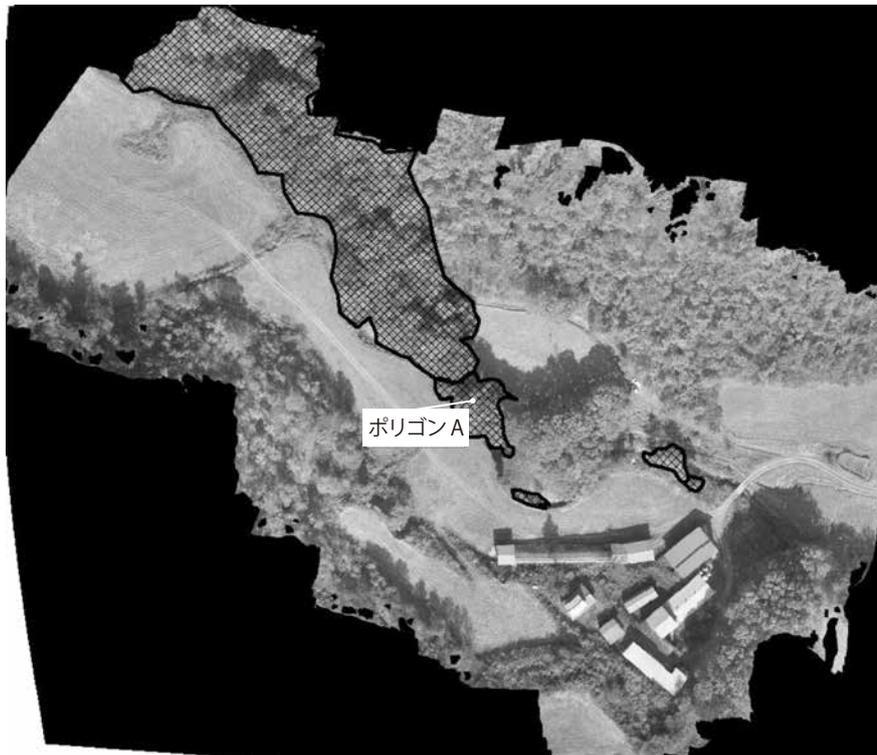


図3 図2の紅葉状態からまとめた同質性の高いポリゴン（ポリゴンAを集中解析した）

表2 実験RUN、Case の条件

RUN	Case	次亜塩素酸 ナトリウム濃度 (ppm)	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	供試落葉	初期重量 (g D.W.)	初期 Cs 濃度 (Bq/kg)	破砕有無	備考
1	1	0	85	1.5	A-3	40	539	無	
	2	10,000	85	3	A-3	40	539	無	
	3	10,000	50	3	A-3	40	539	無	
2	1	0	55	1.5	A-17	40	236.3	無	
	2	10,000	55	1.5	A-17	40	236.3	無	
	3	0	85	1.5	A-17	40	236.3	無	
	4	10,000	85	1.5	A-17	40	236.3	無	
	5	10,000	70	1.5	A-17	40	236.3	無	
3	1	0	65	1.5	NO.9	40	931.5	無	*
	2	10,000	65	1.5	NO.9	40	931.5	無	*
4	1	0	85	1.5	A-14	25	----	有	**
	2	1,500	85	1.5	A-14	25	----	有	**
	3	3,000	85	1.5	A-14	25	----	有	**
	4	5,000	85	1.5	A-14	25	----	有	**
	5	10,000	85	1.5	A-14	25	----	有	**
	6	7,500	85	1.5	A-14	25	----	有	**
	7	0	60	1.5	A-14	25	----	有	**
	8	5,000	60	1.5	A-14	25	----	有	**

* 若い立樹から生葉を採取し乾燥させて実験に用いた。

** 供試落葉は A-14 と性状は同じ。初期 Cs 濃度は本稿では関与しない。

A-3 とほぼ同程度の大きさであった。かさ密度は、500 mL ビーカーに押し込まないように注意しながら A-3、NO.9、A-17 の3つの葉をつめ、その時の重さから求めたものである。A-14 は表2に示すRUN 4 (本研究での湿式処理とは違う時期に行ったもの) で用いた落葉そのものではなく、それと物理的性状が類似しているものであり、表3に示すように減量率の比較をRUN 1～3と比較する目的で表1に示したもので、かさ密度は計測しなかった。

表1より、4つの葉の中で、A-3とA-17が大きさは同程度に大きく、NO.9は小さく、A-14は普通といえる。またかさ密度は、A-17、A-3、NO.9の順に大きく、A-17は大きさと

ともに葉の厚さがあり、かさ張る葉である(後述、図6)といえる。表2より、セシウム濃度はNO.9、A-3、A-17の順に高い。

これらの性状の異なる4つの葉を処理する上での最適操作条件を以下の手順で検討した。

(2) 反応系と手順

5 Lのビーカーを加熱式スターラー上に設置し、上部からスクリューを差し込み、完全混合系を形成した(図5)。液相は4 L、落葉量は3つのRUN(表2のRUN 1～3)において40 g(D.W.)で統一した。ビーカー内に4 Lの超純水(Millipore Milli-Q)を満たし、設定した水温に到達した時に、落葉を

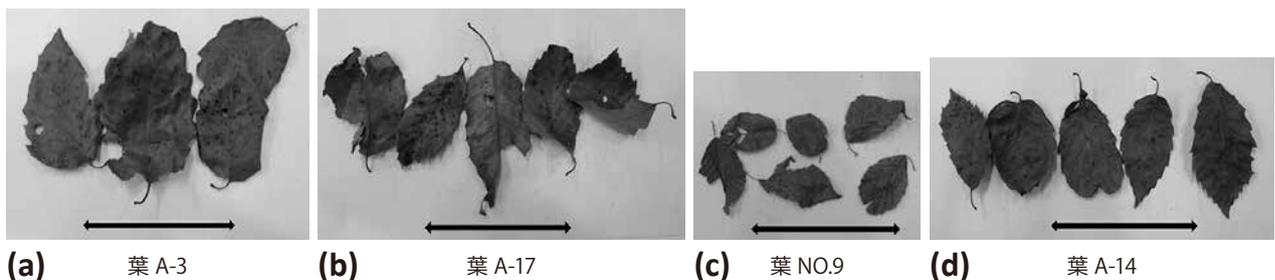


図4 実験に用いた落葉
(黒矢印は10 cmの長さを示す)

乾燥状態で 40 g 投入した。既報¹⁵⁾では落葉を破碎して投入したが、セシウムを含むバイオマスの処理を行う上では安全性のため、可能な限り単純化した処理フローをとるため、ここでは落葉を破碎しないで投入することとした(後述、図6参照)。

破碎しない落葉を完全混合状態にするためには、攪拌機のスクリー位置をビーカー最下部あたりからやや上下させる、スクリー回転数を微調整するなどの操作が必要であった。常に同様の攪拌状態であることを確認するために、系内に赤と黄のビニール片を投入し、それぞれが正面部に10回出現するまでの時間を計測しスクリー回転数を調節した。かさ密度が最も大きいA-17を用いたRUN 2では投入時に葉のかさ張りの度合いが大きかった(図6)。しかし、除上述の攪拌状態を調節するうちに液相に葉がなじみ、完全混合とみなされる状態となった(図7)。

液相は、0 ppm(超純水のまま)あるいは10,000 ppmの次亜塩素酸ナトリウムで満たし、温度は50~85℃の幅で変化させた。処理時間は1.5あるいは3.0 hとした。既報¹⁵⁾で処理時間は1.5 hあるいは2 hとしており、それと比較ができる条件とするため、本報告でも1.5 hを基本とし、ほとんどのRUN, Caseで1.5 hとした。ただし、最初に行ったRUN 1では時間の影響をみるため、Case 2と3では3.0 hとした。予備的に時間を1.5 hから3 hの間で変化させた検討をしてお

り、減量や低濃度化にはその程度の処理時間の差では大きな差がでないことを確認している。その理由は、反応終了後、温かいうちに固液分離するのではなく、一晚(概ね20 h以上)放置してから固液分離したために反応時間が1.5~3.0 h程度であれば影響しなかったと考えられる。一晚放置する理由は、処理に投じるエネルギー効率の点から余熱を利用することを考えたためである。

行った実験RUN、各RUNにおけるCaseの条件を表2に示した。初期Cs濃度は、¹³⁷Csと¹³⁴Csを併せた、総セシウム濃度(Bq/kg)である。表2には、結果の比較のために、既報¹⁵⁾で一部の結果のみを報告したA-14に類似した落葉を用いたRUNをRUN 4として示している。

RUN 1と3では、上澄み液の量と総セシウム濃度、および90℃で乾燥させた残渣の重量と総セシウム濃度を計測した。RUN 2では上澄み液のセシウム濃度は計測しなかった。またRUN 4では残渣の乾燥重量のみを計測した。総セシウム濃度は、Gammadata NaIシンチレーション(GDM-15)により計測した。その後、次の式(1)(2)にしたがって、減量率と、低濃度化率を求めた。実験に先立って、上澄み液と残渣のシンチレーションによる計測結果は、ゲルマニウム半導体による計測結果と差がないことを確認している。

$$\text{減量率(\%)} = (\text{初期重量} - \text{残渣重量}) \div \text{初期重量} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{式(1)}$$

$$\text{低濃度化率(\%)} = (\text{初期総セシウム濃度} - \text{残渣の総セシウム濃度}) \div \text{初期総セシウム濃度} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{式(2)}$$

RUN 3においては、既報¹⁵⁾に示した方法で、投入した元の落葉、さらに残渣のバイオマスの成分(セルロース、キシラン、

リグニン、有機物、無機物など)の重量変化を解析(US NRELの方法)し、減量、低濃度化との関係に注目して解析した。



図5 反応系の形状

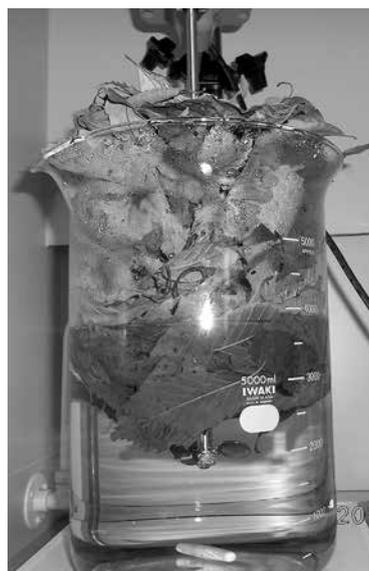


図6 A-17を乾燥状態で40g投入した直後の写真



図7 A-17が完全混合になった状態

回転数調節用に用いたビニールテープ片

(3) 流出する葉量推定

図3で、網掛けしたポリゴンの面積は得られているので、平均樹高と各ポリゴンにおける葉面積密度の2つの変数がわかれば、それらに乗じることによって正確に葉量は推定できる。しかし、それらの変数について、樹林の状態を三次元的に解析した上で数値化するのに十分な精度をもったデータは得られなかったため、現場にて簡易的に推定する手法（本研究で示す湿式酸化法が現場でのオンサイト処理に適するかどうかを量的に判断することが目的であるので、視覚を中心にした方法をとった）を選んだ。

2017年11月2日に、まず、ポリゴンA内の32本の樹林について、樹種、樹高、幹幅、葉のつき方を調べた。ほとんどを占める広葉樹（コナラ、クヌギ）のうち、老木はすべて幹から出ている枝が高い位置にあり3 m程度の折り畳み梯子を伸ばしても届かなかった。届く位置にある枝は、幹から出た枝が枝分かれして垂れ下がっている末端の枝であった。そこで、樹全体の代表性の高い枝を採取するという観点から、比較的若い木（表1でNO.9と示したもの）の幹から出た枝を3か所落とした。その後、落とした枝における葉がNO.9の樹全体の葉に占める割合について、現地協力者2名と著者（原田）の3人で視覚的に協議し、15%という数値を得た。2本目の同様に比較的若い樹から幹から出ている枝を落とす際には、併せて15%程度になるように前もって落とす枝を選んだ。なお、枝を採取することは事前に土地所有者の許諾を得た上で行った。

枝を落とした後、葉をすべて回収した。葉は90℃で乾燥させ重量を求め、一本あたりの葉量を乾燥重量として算定し、本数を乗じそのポリゴン内で発生する葉量の乾燥重量の推測値とした。その後、ポリゴンAと、網掛けしたポリゴンの面積比から、網掛けしたポリゴン全体から発生する葉量を乾燥重量として推定した。

網掛けしたポリゴンの中にある樹林間で、高さや枝ぶりに大きな差がないことは、完全に落葉し明瞭に比較できる状態となった2018年11月19日にあらためて確認した。

表3 各実験RUN、Caseの結果

RUN	Case	減量率 (%)	低濃度化率 (%)	備考
1	1	18.8	12	*
	2	26	42.4	
	3	26.3	56.9	
2	1	10.5	54.8	
	2	24.5	78.4	
	3	23.2	64.6	
	4	19	71.9	
	5	22.2	71.3	
3	1	14.8	73.2	
	2	20.8	88.9	
4	1	28.1	-----	**
	2	31.1	-----	
	3	31.2	-----	
	4	37.1	-----	
	5	49.3	-----	**
	6	39.7	-----	
	7	23.8	-----	
	8	36.6	-----	

* 低濃度化率は収支が100%とれていると仮定して求めた計算値
 ** Harada & Yanagisawa (2017) で減量率を報告した。

3. 結果と考察

(1) 減量率および低濃度化率と最適反応温度

表3に各RUN、Caseにおける結果を示す。

RUN 1の3つのCaseのうち、残渣の総セシウム濃度の計測に不備があったCase 1を除く2つのCaseにおいてはセシウム収支は、ほぼ100%とれていた（表4）。このRUNにおいては、既報¹⁵⁾で用いた落葉よりも濃度が高い539.0 Bq/kgの落葉を用いているが、次亜塩素酸ナトリウムを加えなかったCase 1では減量率、低濃度化率とも既報¹⁵⁾で示された50%以上には到達しなかった。次亜塩素酸ナトリウムを10,000 ppmとした場合、減量率は既報¹⁵⁾よりも小さいが、低濃度化率は同程度の値を示した。残渣は、既報で示した

表4 RUN1とRUN3におけるセシウム収支

RUN	Case	残渣総Cs濃度 (Bq/kg)	残渣量 (kg)	残渣総Cs (Bq)	上澄み液総Cs濃度 (Bq/kg)	上澄み液量 (kg)	上澄み液総Cs (Bq)	残渣 + 上澄み液総Cs (Bq)	収支 (%)
1	2	310.7	0.0296	9.2	8.5	1.55	13.18	22.4	103.8
	3	232.5	0.0295	6.86	4.52	3.75	16.95	23.8	110.4
3	1	249.2	0.035	8.72	8.8	3.3	29.04	37.76	101.3
	2	103.2	0.032	3.3	8.8	3.7	32.56	35.86	96.2

RUN 1 処理前落葉中総Cs (Bq) 539.0 (Bq/kg) × 0.04 (kg) = 21.56 (Bq)

RUN 3 処理前落葉中総Cs (Bq) 931.5 (Bq/kg) × 0.04 (kg) = 37.26 (Bq)

画像¹⁵⁾では葉の組織が破壊されている状態であったのに対し、ほぼ投入時の葉の形態をたもっており、減量率の低さには葉の硬さや厚さ(表1のかさ密度に関係が深いと考える)が影響していると考えられる。また、破碎を行わず、かつ大きい葉であったことから、反応系(図5)の攪拌シャフトに落葉が多くからみつ়状態となっていた。絡みついた落葉は「次亜塩素酸ナトリウムに浸して攪拌する」影響をうけにくいことから、減量率の低さにも影響していると考えられる。RUN 1で特徴的なことは、反応温度が低いCase 3の方が、Case 2よりも減量率、低濃度化率とも高いことである。これは反応時間が長いCase 2では水面が低下し攪拌状態が一定しないことが原因と考えられた。反応温度が高く、かつ反応時間が長いことは、液相の量の維持において逆効果である可能性が示されたということである。この結果から、RUN 2において、55℃、70℃、85℃という3つの反応温度を比較する実験計画とした。

RUN 2においては、用いた落葉の濃度は既報¹⁵⁾と同程度であるが、低濃度化率は、既報¹⁵⁾よりも高い値が示され、減量率は低い値が示された。RUN 2で用いた葉A-17は、RUN 1で用いた葉A-3と大きさは同程度であり、かさ密度は表1に示すように用いた落葉の中で最大であった。残渣の状態観察から、減量率および低濃度化率について考察する。RUN 2のCase 3(超純水を用い次亜塩素酸ナトリウム濃度は0 ppm、85℃で1.5 h反応)の残渣写真を図8に、RUN 2のCase 2(次亜塩素酸ナトリウム濃度 10,000 ppm、55℃で1.5 h反応)の残渣写真を図9に示す。いずれも固液分離後に乾燥を行う前の写真である。図8の残渣は減量率23.2%、低濃度化率64.6%を示した(表3)のものであるが、

外見は投入時の落葉とほとんど変化していない。堅い、厚い葉の場合には、超純水を加熱した反応では組織は破壊されず、減量と低濃度化は主に葉からの溶出によって起こったものと考えられる。図9の残渣は減量率24.5%、低濃度化率78.4%を示した(表3)のものであり、既報¹⁵⁾に示したほどの組織の破壊ではないがひび割れや組織の白化が進行している。図8に示した残渣より、減量と低濃度化がともに進行していることから、この場合は、葉からの溶出に加え、組織の一部の破壊が起こったと考えられる。硬い葉の場合にも次亜塩素酸ナトリウムの添加は減量と低濃度化を進行させることが示唆されている。

RUN 2の5つのCaseにおいて、減量率、低濃度化率を、固液分離後に得られた上澄み液量とともにプロットした(図10)。この図では、水温が55℃のCase 2(次亜塩素酸ナトリウム濃度は10,000 ppm)において、上澄み液量は4 Lであり、最も高い減量率と低濃度化率が示されている。その次に減量率と低濃度化率が高いのは、Case 5の反応温度が70℃の場合であり、この時、上澄み液量は3.3 Lである。これらの結果からは、反応温度は、①高いときには既報¹⁵⁾に示されたように反応が進む半面、②RUN 1でも見られたように液面を下げ攪拌状態が維持されない、というトレードオフ関係の特徴をもっていることがわかる。最適反応温度はいくらであるかを考えるときに、Case 4とCase 5の減量率、低濃度化率の差が小さいことがヒントとなる。上述した①と②がほぼつりあう関係にあるのが70℃と85℃ということである。そこで、液面の低下がみられない温度を調べ、RUN 3では2つのCaseとも65℃とする実験計画とした。表2にRUN 4として条件を示した、既報で用いた落葉¹⁵⁾を60℃と85℃の反応速度で処理した場合の結果は、図11に示すように両温度の差が小さいが、85℃の方がやや減量率が高く、60℃よりも65℃の方が適していることの裏付けとなる。

RUN 3においては、用いた葉は樹林から採取した生葉であり、濃度は931.5 Bq/kgと表2に示したのものの中で最も高



図8 RUN 2 Case3の残渣



図9 RUN 2 Case2の残渣

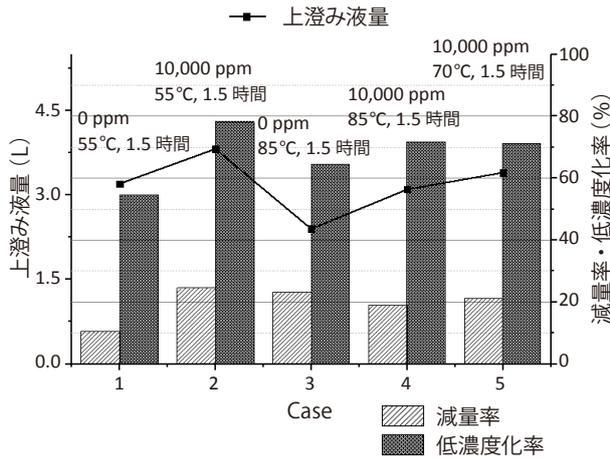


図10 RUN 2の5つのCaseにおける湿式酸化処理を経た上澄み液量と減量率・低濃度化率
(各ケース棒上に示した数字は、順に、次亜塩素酸ナトリウム濃度、反応温度、反応時間)

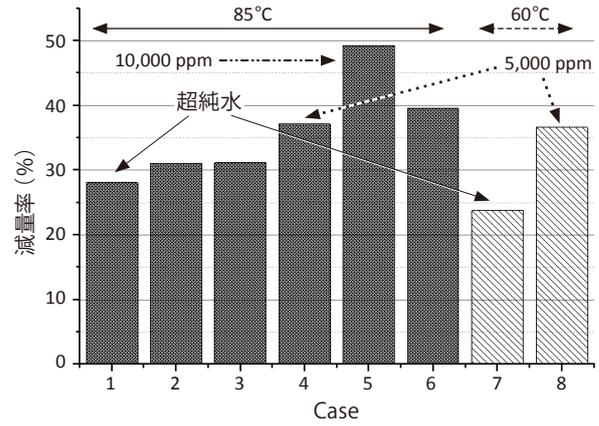


図11 比較RUN (表2のRUN 4)の8つのCaseにおける湿式酸化処理による減量率の比較

い。採取した樹林が若い樹であり、根が浅いところを這っていることもあり、土中からの移行が多かったとみられる。このRUNの2つのCaseではセシウム収率はほぼ100%とれ (Case 2では100%をやや下回ったが、固液分離後の残渣の回収中にロスがあったためと考えられる) (表4)、RUN 1のCase 2、3と併せ、既報¹⁵⁾の結果を再現したといえる。このRUNのCase 1 (次亜塩素酸ナトリウム濃度は0 ppm、65°Cで1.5 h反応)の残渣の写真を図12に、Case 2 (次亜塩素酸ナトリウム濃度10,000 ppm、65°Cで1.5 h反応)の残渣の写真を図13に示す。減量率、低濃度化率ともにCase 2の方が

大きい値を示している (表2)ののだが、残渣の外見からは差がみられない。しかし、定性的な表現であるが、Case 2の残渣の方がやや薄くより透き通るように変化していた。形状がかわらないことは減量率が低いことと考えられ、薄く透き通るように変化することは葉からセシウムが溶出することにより低濃度化率が高いこととされる。既報¹⁵⁾で示した「組織の破壊による減量・低濃度化」とは違い、若樹の生葉の場合には溶出による減量・低濃度化が進行することを示唆している。



図12 RUN 3、Case1の残渣の写真



図13 RUN 3、Case2の残渣の写真

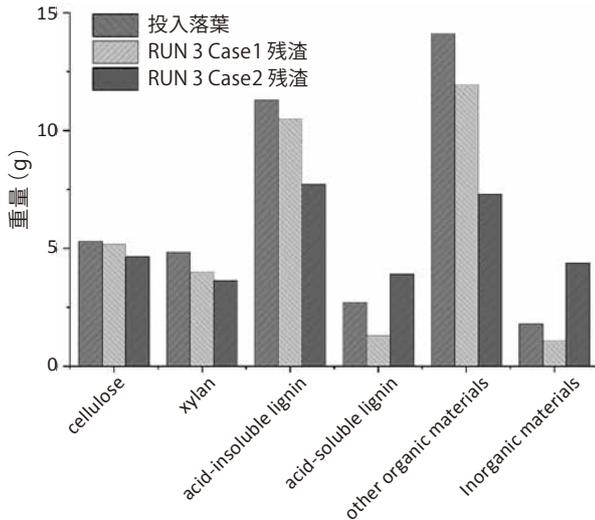


図 14 RUN 3 の 2 つの Case と投入落葉の湿式酸化処理による成分量変化

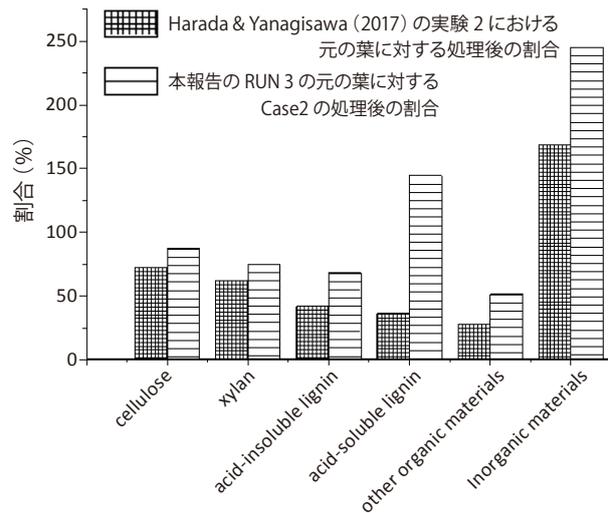


図 15 Harada & Yanagisawa (2017) の実験 2 と今回の RUN 3 の比較：各成分の湿式酸化処理による減少割合について

(2) 減量率と成分変化

RUN 3 の Case 1 の残渣、Case 2 の残渣に投入時落葉を加え、既報¹⁵⁾と同様に 6 つの成分の重量変化をプロットした (図 14)。その変化の傾向は既報¹⁵⁾と同じである。しかし、各成分の減少量が同様に既報¹⁵⁾よりも少なく、特に acid-soluble-lignin は Case 2 の残渣中では投入時よりも増加している。既報との違いをより明確にするため、投入時の落葉に対する Case 2 の各成分の重量の比を、既報と RUN 3 の場合で比較した (図 15)。これらの結果より、RUN 3 では、各成分が既報¹⁵⁾よりも多く残っていることがわかり、RUN 3 の減量率が低いことと一致している。特に図 14 では acid-soluble-lignin の存在量が多いことがわかる。割合が 100% を超えているということは投入時よりも増えているということであり、実際に acid-soluble-lignin が増えた可能性と、成分計測の際に acid-soluble-lignin の画分に定義づけられる違う物質が存在した可能性の 2 つがある。これらが、用いた葉が若い木の生葉であることと関係があるかどうかは、現在は判断できない。しかし、図 14、15 と表 3 に示した減量率を併せてみると、減量率は、既報¹⁵⁾と同様に、各成分の存在量の変化、特にリグニンの存在量の変化と関係が深く、減量におけるリグニンの重要性については既報¹⁵⁾と再現性の高い結果が得られたといえる。

(3) 減量と低濃度化のメカニズム

先述したように、本研究で用いた湿式酸化法は葉などのバイオマス中のセシウムを、次亜塩素酸ナトリウムを含む液相へと移行するための技術である。その移行により、減量と低濃度化が起こると考えられる。そのメカニズムとしては次の 3 つが考えられる。

- ① 葉の表面に付着している物質 (セシウムを含む) の溶脱
- ② 葉の組織の中の水溶性成分の浸出
- ③ 葉の組織が破壊されることによるセシウムの流出

既報¹⁵⁾では、陸上で採取した落葉 (葉の表面のセシウムが完全に溶脱されていない) と水中で採取した落葉 (葉の表面のセシウムが溶脱されている) の 2 つの落葉の処理結果から、①で示した葉の表面に付着している物質の溶脱の影響があるが、それは大きな割合ではなく、③の組織が破壊されることによるセシウムの流出が減量と低濃度化において大きな比重を占めるとしている (なお、既報¹⁵⁾では、②に示した水溶性成分の浸出のうち、液相に浸潤した直後におこるような早い水溶性成分の溶脱は①の葉の表面のセシウムの溶脱と区別できないとしている)。先に述べたように、組織の破壊が示されなかった RUN 2 Case 3 の場合は、減量率は 23.2%、低濃度化率は 64.6% であり、一方、組織の破壊がわずかに示された RUN 2 Case 2 の場合は、減量率は 24.5%、低濃度化率は 78.4% であり、上述したメカニズムの①と②のみが起こっていると考えられる RUN 2 Case 3 よりも、③も起こっている (②もより大きく起こっている可能性がある) RUN 2 Case 2 の方が処理の効果が高いことの理由が 3 つのメカニズムから説明できる。

それに対し、RUN 3 の 2 つのケースに見られるように、減量率は低く、一方、低濃度化率が高いという結果については、RUN 3 が若い生葉であったことの影響が大きいと考えられる。すなわち、老木の落葉の場合には細胞小器官が崩壊し細胞質が消失している (=細胞内の水分量が減少している)¹⁸⁾のに対し、若木の生葉では細胞質が消失せず細胞内水分量が維持されている。つまり、図 12、13 に示されたように、組織が破壊されていない (すなわち減量率は低い) 状態で、

液体である細胞質が細胞外に出る（すなわち低濃度化率は高い）といえる。RUN 3 において次亜塩素酸ナトリウムを加えたCase 2の方が、より細胞質が細胞外に出やすかったと考えられる。

(4) 発生落葉量と本報告で用いた固液比の関係

実験方法（2章）で述べたように、推定した発生落葉量は約 550 kg D.W.であった。しかし、この数字は森林エッジから流出する落葉量としては過大評価であろう。樹林帯から溪流にむかっては降下する斜面となっているが、発生した落葉のうちには斜面に落下せず牧草地内にとどまるものがあるからである。その割合を定めることは難しく、また今回用いた葉量推定法が現場での仮定を含む簡易的な方法でありオーダーを示す程度の正確さであることから、550 kg D.W.という数値を最大値としてとらえることがふさわしいと考える。

本稿で示した手法の実用化の例として、森林エッジのような場所においてバイオマスの湿式酸化処理を *in situ* で行う場合、現場設置型あるいは移動可能型のいずれの反応槽を考慮しても、1 m 立方の容量 1 m³ 程度のものが現実的であると考えられる。本報告で用いた固液比を適用すると、1回あたり 10 kg D.W.の落葉が投入できる。本報告で行ったように反応終了後に一晚放置する方式をとるとすれば年間で最大でも 55日の稼働ですべての落葉を処理することが可能である。現実には装置容量を大きくすること、放置時間を短くすることは可能であると考えられ、必要日数は低減できる。これらのことより、本研究で示した湿式酸化法は現場での実用化を想定した場合に、量的な意味では、現実性の高い手法であるといえる。

(5) この技術の意義

本研究で示した湿式酸化処理では、葉などのバイオマス中のセシウムを液相（酸）に移行させる。液相に移行後のセシウムの処理法の検討と組み合わせることにより湿式酸化処理の意義が示されることは、はじめにおいて述べた。一方、液相にセシウムとともに葉の中の有機物を移行させることが環境中のセシウム管理において意義をもつ可能性がある。まず、環境中、すなわち水域に葉が滞留している場合、あまり分解が進んでいない場合には、一般的に、タンニンやリグニンが溶脱してくるといわれている。この現象は、本研究の結果および既報¹⁵⁾の結果とも一致している。すなわち、図 14 に示すように超純水中で反応させた葉において、ほとんどの有機物、特にリグニンは acid-soluble-lignin も acid-insoluble-lignin も存在量が減少しており、液相に移行したことがわかる。次亜塩素酸ナトリウムと反応させた場合には、上述のように、本研究で扱った生葉の場合には acid-soluble-lignin はむしろ増加してしまうが、そのほかの有機物は超純水の時よりもさらに存在量が減少している。既報¹⁵⁾ではすべての有

機物が減少している。すなわち、陸上で葉のオンサイト処理を行えば、葉が水域に流出して水域内で有機物を溶脱することを防ぐことができるといえる。一方、既往研究から、溶脱した有機物が水域や土壌のセシウム動態に影響を与える可能性が指摘されている^{13, 19, 20)}。水域や土壌に滞留しているセシウムに対する対策についてはまだ検討すべき点が多いが、葉などのバイオマスから溶脱する有機物とその影響因子と考えられることから、本研究で示した湿式酸化処理はセシウムをバイオマスから液相に移行するという直接的効果のみならず、有機物を液相に移行することによって水域や土壌中のセシウム動態（移動性など）を制御するという間接的効果も見込むことができる点で意義があると考えられる。

4. 課題

本報告で検討が十分でなかったものとして、攪拌方法がある。今回は、攪拌子をビーカーの最下端近くで固定し強い回転を与えビーカー全体に落葉が滞りなく攪拌されるように努めた。本報告で示した RUN の前に、40 g D.W.の落葉を 4 L の液相で滞りなく攪拌するための試行を繰り返した結果、採用した方法である。その時の観察により、落葉が洗濯機内の流れのように縦横の混合を受ける場合に、おそらくせん断応力が働くために減量率と低濃度化率は、RUN によるが既報と比べてさほど劣らない値を示すことができたと考えられる。ただし、本報告では反応槽を縦長のビーカーに固定し、攪拌子の形状も固定した。これらを変化させた場合の効果についてさらに検討する必要がある。

また、当該森林エッジでの観察の結果では、溪流部に腐葉土の流出が増えている。落葉のみならず腐葉土に対する効果を検討する必要がある。

謝 辞

本研究は農業農村工学会東北支部助成金、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) Crest 研究費、宮城大学研究費の支援を受け行われた。研究チームのメンバー各位に感謝します。調査研究においては、現地協力者をはじめ、ご協力いただいた丸森町町民の方々に感謝します。また本稿の執筆において、落葉と生葉の細胞の特性の違いの考察については宮城大学食産業学群 日渡祐二教授から、水域や土壌に存在する有機物とセシウム動態の関係の考察については国立環境研究所 福島支部 林 誠二研究グループ長から、多大なるご支援を頂きました。ここに謝意を示します。

参 考 文 献

- 1) 原田 茂樹, 北辻 政文, 高橋 信人: 宮城県南丸森町における除染のための調査研究. 第 4 回環境放射能除染研究発表会要旨集, p.66 (2015).
- 2) 原田 茂樹: 宮城県南の森林エッジでの空間線量率から

- みたバイオマスと流出の影響. 水文・水資源学会 2016 年度研究発表会要旨集, pp.50-51 (2016).
- 3) 原田 茂樹: 東日本大震災に伴う福島第一原発事故後の宮城県南における除染に関する研究. 京都大学衛生工学論文集, **38**, 50-51 (2016).
 - 4) 原田 茂樹, 市川 健, 進藤 秀: 宮城県南丸森町の森林エッジでの空間線量率・土壌内セシウム分布・バイオマス中セシウム濃度の変動. 第 7 回環境放射能除染研究発表会要旨集, p.84 (2018).
 - 5) 原田 茂樹, 柳澤 満則, 高橋 信人: 森林の空間線量率・水文流出のモニタリングと流出バイオマスの湿式酸化. 第 50 回日本水環境学会年会講演集, p.440 (2018).
 - 6) 丸森町役場: 住民の皆さまへのお知らせ【第 145 号】(2019), <http://www.town.marumori.miyagi.jp/data/open/cnt/3/1166/1/osirase145.pdf> (2019 年 3 月 26 日アクセス).
 - 7) 丸森町役場: 丸森町除染実施計画<第 2 版> (2013), http://www.town.marumori.miyagi.jp/data/open/cnt/3/574/1/josenplan_2_.pdf (2019 年 3 月 26 日アクセス)
 - 8) 原田 茂樹: 森林エッジからのセシウム流出制御の展望 - 二つの制御技術: 流出抑制技術と減容化・低濃度化技術を考える -. 環境浄化技術, **18**, 78-85 (2019).
 - 9) 原田 茂樹, 郷古 雅春: 農業水利システムを活かしたセシウム流出抑制における社会との関わり. 第 21 回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp.197-198 (2018).
 - 10) 原田 茂樹, 大野 菜穂子: 宮城県丸森町におけるタンチョウ復帰と環境保全型農業のための冬期湛水水田の実現可能性. 用水と廃水, **59**, 914-923 (2017).
 - 11) 原田 茂樹, 村上 道夫: 森林・水系・農地にめぐまれた宮城県丸森町での町への愛着についての考察. 用水と廃水, **60**, 360-367 (2018).
 - 12) 菅原 心也: 個別面談方式による過疎地域の実態把握と対策 - みやぎ特定地域振興支援事業業務 -. 「活動報告書」, pp.19-22, 宮城大学地域連携センター地域振興事業部 (2015).
 - 13) M. Sakai, T. Gomi, R. S. Naito, J. N. Negishi, M. Sasaki, H. Toda, M. Nunokawa, K. Murase: Radiocesium leaching from contaminated litter in forest streams. *J. Environ. Radioact.*, **144**, 15-20 (2015).
 - 14) S. M. El-Bahy, D. A. Fadel, Z. M. El-Bahy, A.M. Metwally: Rapid and highly efficient cesium removal by newly synthesized carbomer encapsulated potassium copper hexacyanoferrate composite. *J. Environ. Chem. Eng.*, **6** (2), 1875-1885 (2018).
 - 15) S. Harada, M. Yanagisawa: Evaluation of a method for removing cesium and reducing the volume of leaf litter from broad-leaved trees contaminated by the Fukushima Daiichi nuclear accident during the Great East Japan Earthquake. *Chemosphere*, **172**, 516-524 (2017).
 - 16) 原田 茂樹, 庄子 政巳, 伊藤 憲, 千葉 信男, 須藤 隆一, 北辻 政文: 湖沼底泥の湿式触媒酸化法による減容化と除染効果. 環境放射能除染学会誌, **2**, 47-51 (2014).
 - 17) 原田 茂樹, 柳澤 満則: 森林バイオマスの減容化・低濃度化のための湿式酸化法操作条件の検討. 第 7 回環境放射能除染研究発表会要旨集, p.36 (2018).
 - 18) J. Keskitalo, G. Bergquist, P. Gardeström, S. Jansson: A cellular timetable of autumn senescence, *Plant Physiol.*, **139** (4), 1635-1648 (2005).
 - 19) H. Tsuji, T. Nishikiori, T. Yasutaka, M. Watanabe, S. Ito, S. Hayashi: Behavior of dissolved radiocesium in river water in a forested watershed in Fukushima Prefecture. *J. Geophys. Res.- Biogeo.*, **121** (10), 2588-2599 (2016).
 - 20) T. Nakanishi, T. Matsunaga, J. Koarashi, M. Atarashi-Ando: ¹³⁷Cs vertical migration in a desiduous forest soil following the Fukushima Dai-ishi Nuclear Power Plant accident. *J. Environ. Radioact.*, **128**, 9-14 (2014).

2019 年 1 月 12 日受付

2019 年 5 月 7 日受理

(第 7 回研究発表会 座長推薦論文)

和 文 要 約

本研究で用いる次亜塩素酸ナトリウムを用いた湿式酸化法は、操作が簡易(完全混合系で加温しながら攪拌処理し、固液分離するという単純な操作)であり、広葉樹落葉に適用した場合にセシウム収支はほぼ 100% とれ、大気側にガス態でセシウムが移動しない安全な系であり、減量率と低濃度化率が 50% 以上を示し、かつ残渣中の有用成分の利用可能性があるなどの利点がある。その技術をオンサイト除染へと応用するためには、多様な性状のバイオマスが混在している場合の最適操作条件を知る必要がある。本研究では、調査対象地域である宮城県丸森町筆甫地区の森林エッジにある牧草地周辺をモデルサイトと位置づけ、樹林帯の樹種および樹齢などの調査を通じて処理対象落葉を選定し、その処理条件について検討した。その過程で既報と同様にセシウム収支が 100% とれることを確認した。さらに操作条件について、①次亜塩素酸ナトリウムは 0 ~ 10,000 ppm の間では濃

度が高いほど効果がある、②反応温度は 50 ～ 85℃の間では液量を維持できる 65℃程度が最適である、という結論を得た。減量率は落葉の性状によっては既報に比べ低い値が得られた。低濃度化率はセシウム濃度が高いものにおいて既報より高い値が得られた。減量とセシウム濃度低濃度化のメカニズムを 3つのプロセスで説明し、大きく硬い葉とそうでない葉の結果の違い、老木の落葉と若木の生葉の結果の違いなどを説明した。葉などのバイオマスから液相にセシウムと有機物を移行することの意義を考察するとともに、大まかな見積もりにより、本技術がオンサイト除染において量的には現実性が高いことを示した。

