

放射性廃液処理技術と生物学との接点

古屋伸秀樹

はじめに

原子力発電所の過酷な事故から飛散した放射性物質による環境汚染は、事故現場における幾つもの困難な課題とともに、生活圏における大気、水、土壌の広範囲な汚染をもたらした。このため、各種の除染対象に応じて革新的な技術が求められている。たとえば、事故原発の汚染水はタンク群に貯蔵されつづけて、2013年12月の時点で40万トンに達した。同汚染水に含まれるトリチウムの放射能濃度は、欧州（EU）における飲料水基準値に対して1万～5万倍もの高い値を有する。ところが、トリチウムの溶存総量としては5.7 g程度であり物質濃度がきわめて薄いため、従来技術による除染は非常に難しい。原発事故の現場における汚染水や汚染土に対する除染と生活圏の除染とでは、求められる内容や程度も異なるため、本報では生活圏の除染について述べる。現在、各種報道を通じて一般の方々も耳にされる機会が多い「ベクレル」(Bq)という放射能の単位は、1秒間に崩壊する放射性原子の個数を表す。たとえば、ある一定重量や容量の検体から検出されるセシウム137 (^{137}Cs)の放射能が50,000 Bqである場合には、1秒間に50,000個の ^{137}Cs 原子の崩壊が生じ、同崩壊に特有なエネルギーをもったガンマ線が、崩壊数に応じた強度で放出されていることを示す。ここで、50,000 Bqという ^{137}Cs の放射能を、下記(1)式をもちいて ^{137}Cs の重量に換算すると、約15.5 ngと算出される。

$$-dN/dt = (\ln 2 / T) \times N \quad (1)$$

式中、 $-dN/dt$ は放射能(50,000 Bq)、 \ln は自然対数記号、 T は ^{137}Cs の半減期(30年)、 N は ^{137}Cs 原子の個数である。したがって、 ^{137}Cs に由来する50,000 Bqの放射能をもつ1 kgの土や、1 Lの水の除染においては、ng単位というきわめて微量の ^{137}Cs を、それらの単位重量・容量あたりの土や水から効率的に分離する技術が要求されているわけである。産業界において微量の金属が分離される代表的な例として、金のリサイクルがあげられるが、技術的かつ経済的に回収できる量は、1 kgまたは1 Lあたりから、0.01～0.1 mg程度である。したがって、一般的な分離手法を単純に転用するだけでは、ng

単位の放射性物質を効率的に回収することは大変困難である。また、実際の除染における分離対象は、放射性セシウムに加えて、放射性ストロンチウムなど多核種であり、さらに除染対象は土や汚泥、焼却灰、森林地帯など、多種・多様に渡って膨大な量で存在する。これらに対して、現代の無機化学における最先端の分離技術を駆使したとしても、事故前の環境を完全に取り戻せるかどうか、技術的にも経済的にも悲観的にならざるを得ない。

生物学に対する期待

環境中に広く薄く拡散した放射性物質の除染にあたり、技術的かつ経済的にもっとも困難な課題は、膨大な除染対象物からいかに効率的に放射性物質を回収するか?という事である。今、仮に微生物の特性を積極的に活用することで生活圏の水や土壌および山林に拡散した放射性物質を、放射能濃度 $3.7 \times 10^4 \sim 10^7$ Bq/L程度の廃液として、水中に回収できれば、後述の共沈フロテーション法をもちいて高効率に処理することが可能である¹⁻¹²⁾。

原発事故から3年が経過する間に、環境中の放射線量が高い地域における下水処理場において、脱水汚泥1 kgあたり数千～数万Bqの放射能が検出されるという事例が多数報道された。現在も、それら放射性汚泥の廃棄処分は大きな問題となっている。一方で、下水処理場における放射性汚泥の発生は、下水中の低濃度放射性物質を微生物が効率的に吸収していることを強く示唆している。現代日本の下水処理場では活性汚泥法が普及しており、下水中の有機物は活性汚泥生物によって分解・浄化される^{13,14)}。この活性汚泥生物が、下水中の低濃度放射性物質を吸収することが、脱水汚泥に放射性物質が濃縮される原因として考えられる。また、山林に植生する野生キノコに代表される菌糸類から放射性セシウムによる汚染が検出されており、土壌に薄く拡散した放射性物質が、菌糸類によって効率的に吸収されることが判ってきた。残念ながら、活性汚泥中の微生物やキノコなどの菌糸類が、各種放射性物質を吸収する仕組みは充分解明されてはいない。しかしながら、今後、微生物の特性を積極的に利用した除染手法は大きな進歩を見せるにちがいない。特に、生物学には、膨大な除染対象物から放射

性物質を低コストに回収する手法を実用化する役割が期待される。これに共沈フロテーション法による放射性廃液処理技術を組み合わせることで、低コストかつ高効率な除染システムの実現が期待できる。もちろん、微生物を利用する除染においては、放射性物質を吸収した微生物が環境に拡散し、再び別の場所で生物濃縮される悪影響を防止することが重要である。したがって、微生物を利用する除染処理は、管理された区域や施設で実施されるべきであり、ついで、放射性物質を吸収させた微生物を合理的な手法で回収・処理する必要がある。同処理にあたっては、放射性物質を吸収した状態で回収物を焼却処理することは避けるべきである。何故なら、焼却処理した際に放射性ストロンチウム (^{90}Sr) などの核種が、どのように振舞うかを明らかにした科学的データが不足しているからである。 ^{90}Sr の挙動に関しては、下水処理場における脱水汚泥を焼却処理した場合にも不明であり、加えて、焼却処理による脱水汚泥の灰化で得られる減量率は100分の1にも満たない¹³⁾。また、脱水汚泥の焼却処理から発生する放射性焼却灰の扱いは、技術的にも社会的にもその最終処分の問題を複雑化する。以上の観点から、放射性物質を吸収した微生物や脱水汚泥の処理にあたっては、適切な溶剤を用いた放射性物質の抽出処理と廃液処理を実施して、極少量の薬剤の中に放射性物質を閉じ込めてしまうことが合理的である。これは、最終的に長期保管するための限られたスペースを有効利用することにもつながる。実際に、共沈フロテーション法では、後述の図3に結果を示した実験において、約240,000 Bqの放射能（多核種で構成された値）を、添加した共沈剤の総量70 mgに捕捉して閉じ込めている。

浄水プロセスにおける放射性ストロンチウムの共沈処理

河川水中で、放射性セシウムは粘土質の微粒子に吸着した状態で存在する。このため、一般の浄水場において水の濁りを取る目的で実施される水酸化アルミニウムを主成分とした凝集沈澱剤の添加によって、放射性セシウムは粘土質の微粒子とともに浄水汚泥として除去される。しかしながら、ストロンチウムが粘土質の微粒子に顕著に吸着されるという報告例はほとんどなく、その拡散挙動は注意されるべきである。図1は、水道水で作成した試験水に無担体 ^{90}Sr を添加し、pHを中性～アルカリ性に調節した際の、pHと ^{90}Sr 共沈率の関係を示す。共沈剤に水酸化アルミニウム、または水酸化第二鉄を使用したいずれの場合にもpH9で高い共沈率が得られた。このため、浄水場における水酸化アルミニウムをもちいた凝集沈澱処理においても、水道水の水質基準値pH5.8

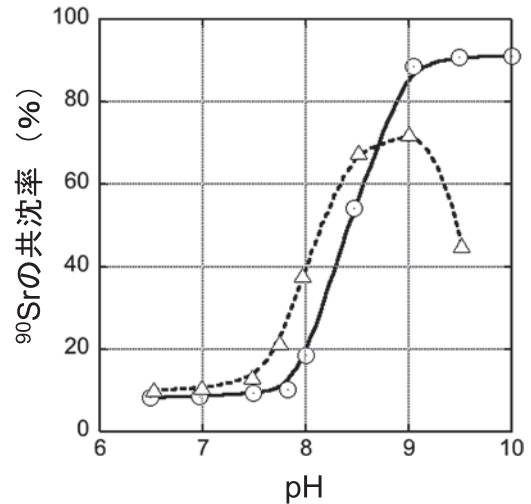


図1. ^{90}Sr の共沈率とpHの関係。試験水の初期放射能濃度：370,000 Bq/L (72.5 ng/L)、共沈剤の添加濃度：50 mg/L、共沈剤 △：水酸化アルミニウム、○：水酸化第二鉄。放射線強度は以下の定法に基づき計測。湿式の化学分離法²²⁾によって他核種を分離後、検水1 mlを小ステンレス皿上で蒸発乾固し、GMカウンターを用いてβ計数率を求めて標準試料によるβ計数率と比較定量。

～8.6の範囲を考慮したpH 8.6程度の弱アルカリ性下の処理によって、たとえ、 ^{90}Sr がイオンまたは炭酸水素イオン錯体等の状態で河川水に溶存していても除去率が向上し、飲料水の汚染を予防することができると考えられる。

共沈フロテーション法による放射性廃液処理

処理対象の廃水量が膨大な場合、もっとも標準的な処理技術は沈澱法であり、現代の上下水道処理においても日々膨大な水処理に利用されている^{13,14)}。しかしながら、処理対象が放射性廃液の場合には、被曝を最小限にする高速な処理、および最終的に長期保管される放射性スラッジの発生量を最少化することが求められる。本報で述べる共沈フロテーション法は、放射性物質を添加薬品の澱物とともに沈降分離する一般的な沈澱法とは異なり、放射性物質を添加薬品のコロイドに捕捉（共沈）させて、気泡で浮上分離する手法である。沈澱法に比べて高速な処理が可能であり、薬品添加量も数100分の1～数1000分の1以下で済むので、発生する放射性スラッジがきわめて少ない¹⁻⁸⁾。また、本法に類似した手法であるイオンフロテーション法¹⁵⁾やフォームセパレーション法¹⁶⁾とも異なり、多量の界面活性剤を必要としない。

図2に、共沈フロテーション法の概念図を示した。STEP1では、処理対象水が含む放射性物質の核種と濃度を調べ、STEP2では、分離対象となる放射性物質に応じて適当な薬品（共沈剤）を添加する。薬品の添加量

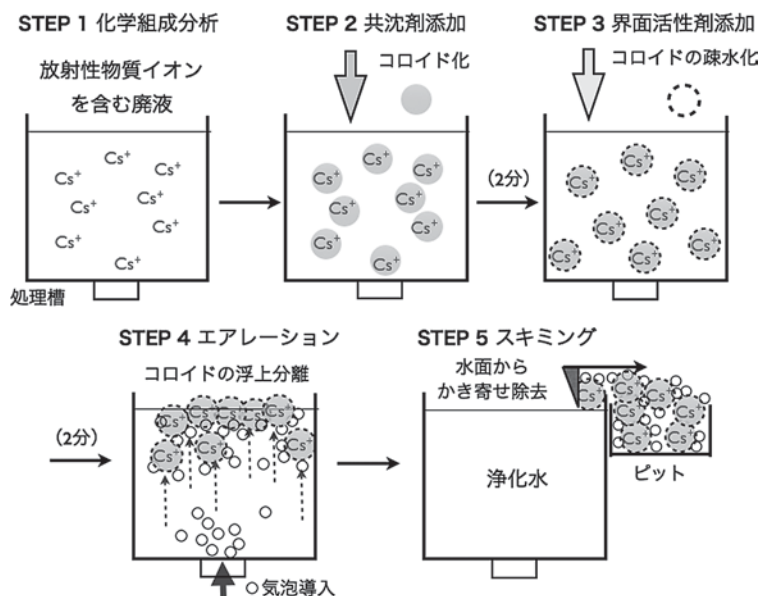


図2. 共沈フロテーション法の概念図. 放射性Csイオンを含んだ水を除染対象とした場合を例示.

は放射性物質を共沈コロイド化するために必要な極少量で充分である。セシウムイオンを共沈コロイド化するための共沈剤としては、鉄、ニッケル、銅、およびコバルトなどのフェロシアン化物が適用できる。また、除染対象がストロンチウムイオンの場合には、図1の実験でも使用した水酸化第二鉄や、リン酸カルシウムが共沈剤として有効である。また、ウランに対する共沈剤も検討された¹²⁾。STEP3では、石鹼などの主成分である界面活性剤を極低濃度に添加して、共沈コロイドの表面を疎水化する。界面活性剤には、オクタデシルアミンアセテートのエチルアルコール溶液、オレイン酸ナトリウム水溶液、ナフテン酸ナトリウム水溶液などが使われる。また、必要に応じてポリプロピレンオキシド化グリコールなどの起泡剤を適量添加する。以上のコンディショニングの後、pHを確認・調節する。共沈剤が有効に機能するpHと添加濃度、および界面活性剤の種類と濃度は相互に関連し、それらの組合せが共沈率と浮上性を決める^{1,3,5-11)}。STEP4では、処理槽底部から細かい気泡を送り込み、表面が疎水化されて水中に溶存するよりも気泡に吸着する性質が高まった共沈コロイドを水面に浮上させる。これらSTEP2～4における反応は、共沈コロイドの界面特性に基づく化学反応であり、単に気泡の上昇力で共沈コロイドを物理的に浮上させるものではない。したがって、放射性核種の種類と濃度に応じた共沈剤を適正な濃度かつpHで添加しフロテーションすると、疎水化した共沈コロイドの浮上が一気に生じる。STEP5では、浮上した共沈コロイドを機械的に水面から除去する。本手

法の原理については、文献⁹⁻¹¹⁾を参照されたい。

本手法は、日本の原子力開発の黎明期であった昭和40年代に、使用済み放射性廃棄物の再処理工場から排出される多量の放射性廃液処理に対応するために開発された^{5,6)}。周知のように、再処理工場自体の実現が技術的に長く停滞しており、結果として現在まで本手法が原子力関連の施設で使われることはなかった。その一方で、本法は高度経済成長期の日本における公害問題であった染色廃水^{17,18)}やカドミウムやリンを含む産業廃水¹⁹⁻²¹⁾を高効率かつ安価に浄化する技術として実用化され、新聞紙を再生する際の脱インク処理にも応用された。このように、本手法は、経済成長に伴う環境汚染の防止に貢献してきた実績を有している。

実際に、放射性核種を含んだ試験水に対して共沈フロテーション法が適用された実験結果と実験条件を、図3および表1に示した。図3における縦軸は、試験水の放射線強度を示し、横軸は、放射線のエネルギー値（すなわち、放射性核種の種類）を示す。本実験では、放射性核種を混在させた試験水に対して、3段階のフロテーションを実施することで、試験水から各段で選択的に放射性核種が分離された。

図3の曲線(0)では、処理前の同試験水が含有する放射性核種に応じたガンマ線スペクトルが観察される。この原水に対して、第1ステージの共沈剤として水酸化第二鉄を添加し、界面活性剤にはオレイン酸ナトリウムをもちいてフロテーションした結果、試験水のガンマ線の強度が曲線(0)から曲線(I)に低減された。これは、

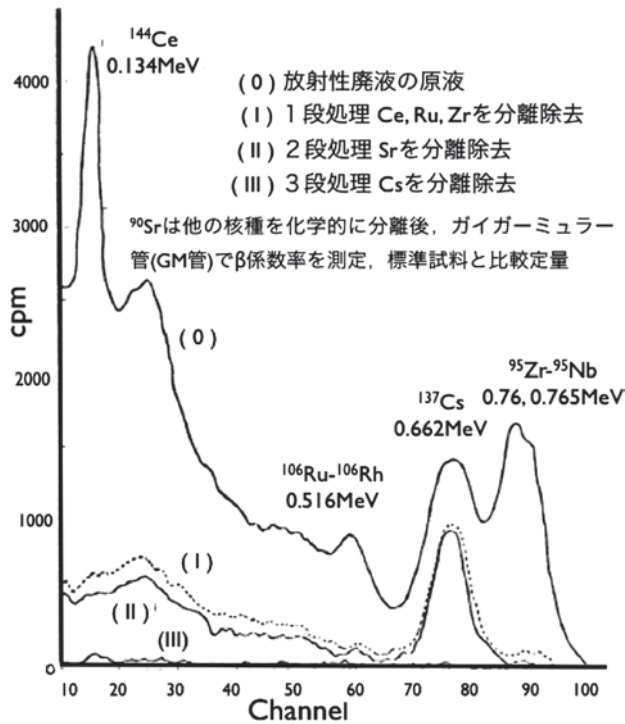


図3. 共沈フロテーションによる処理前後における試験水のガンマ線スペクトル変化⁶⁾. 放射線強度は、 γ 線スペクトロメーター、および β 線強度はガイガーミュラー管で下記の定法に基づき計測された。pH調節にはHClおよびKOH水溶液が使われた。

検水1 mlを小ステンレス皿上で蒸発乾固し、TMC製100チャンネル γ 線スペクトロメーターで計測、および湿式の化学分離法²²⁾によって核種を分離後、GMカウンターを用いて β 計数率を求めて標準試料による β 計数率と比較定量。

試験水から¹⁴⁴Ce、¹⁰⁶Ru、および⁹⁵Zrが98～99%除去されたことを示す結果である。つづく、第2ステージでは、リン酸カルシウムとナフテン酸ナトリウムを添加してフロテーション処理が実施された。図3では、ガンマ線由来のスペクトル変化を示しており、処理前の曲線(I)と処理後の曲線(II)に大きな差は観察されないが、ガイガーミュラー管を用いたベータ線の計測結果から、⁹⁰Srが96%除去された。最後の第3ステージの処理によって、曲線(II)から曲線(III)に¹³⁷Cs由来のガンマ線強度が減少しており、¹³⁷Csがフェロシアン化コバルトとオクタデシルアミンアセテートを添加したフロテーションで99%除去された。また、第3ステージで使用したフェロシアン化コバルトは、中性から弱アルカリ性の水中でセシウムイオンと共沈するが、フェロシアン化鉄の方が安価である。しかしながら、フェロシアン化鉄がセシウムイオンと顕著に共沈するpHは2.9～3.5であることから、希酸の添加によって同pH域でのフロテーションが必要となる¹⁻³⁾。図3の実験によって、表1の条件下

表1. 実験条件

試験水容量：650 mL (水道水ベース)

各初期放射能濃度：¹³⁷Cs、⁹⁰Sr、¹⁴⁴Ce、¹⁰⁶Ru、⁹⁵Zr: 3.7×10^5 Bq/L

核種存在比：¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh: 55%、^{89,90}Sr: 2%、¹³⁷Cs: 4%、⁹⁵Zr-⁹⁵Nb: 10%、¹⁴⁴Ce: 20%、^{90,91}Y: 3%、その他: 6%

共沈剤、界面活性剤：各ステージでの分離核種に適合する試薬

起泡剤：ポリプロピレンオキシド化グリコール 1000 ppm 適量滴下
攪拌時間およびフロテーション時間：各ステージ共通 2 min

(第1ステージ条件) 共沈剤：水酸化第二鉄 30 ppm, 界面活性剤：オレイン酸ナトリウム 20 ppm, フロテーション pH 6.0～8.0

(第2ステージ条件) 共沈剤：リン酸カルシウム 60 ppm, 界面活性剤：ナフテン酸ナトリウム 50 ppm, フロテーション pH 10.5～11.0

(第3ステージ条件) 共沈剤：フェロシアン化コバルト 20 ppm, 界面活性剤：オクタデシルアミンアセテート 10 ppm, フロテーション pH 7.0～9.0

の廃液処理効率は、200 m³/hと算出された⁶⁾。さらに、ステージ1から3における共沈剤の添加濃度は、いずれも数十ppm (mg/L)とときわめて低濃度であり、結果として、発生する放射性スラッジの量は沈澱法に比べて200分の1以下に低下した⁵⁻⁷⁾。この高い減量率は、共沈フロテーション法の特徴であり、放射性下水汚泥を焼却処理で灰化する場合と比べても、最終的な減量率が少なくとも100倍のアドバンテージが得られる。これは、回収された放射性スラッジを長期間保管するスペースが他の手法に比べて、100～200分の1で済むことを意味する。

また、図3に示した実験における試験水の容量は650 mLと少量であるが、世界の鉱山における鉱石選鉱現場において、現在も大規模に実施されている鉱石と土砂とのフロテーション分離と同様に、共沈フロテーション法においても処理対象の水量と処理速度の間には相似則が成立する。このため、処理水量が大幅に増加しても処理水中の放射能濃度が一定の下では、処理速度と薬品濃度は一定となる。したがって、大量の放射性廃液を処理する場合においても、図3の実験と同様に、高い処理効率が得られる。また、 3.7×10^7 Bq/Lよりも高濃度の放射性廃液に対しては、フロテーション槽を多段化することで、放射能濃度を順次低減させて対応できる。

本節の最後に、原発事故現場の汚染水処理についてふれておく。冒頭にも記したように、大量の水処理が要求される局面においては、技術的にも実績の面でも「沈澱法」による処理が正攻法である。沈澱法においては、発生する沈澱物と処理水とを最終的に分離する手法として、底部抜き取り、遠心分離、ろ過、および気泡による浮上分

離など、現場の目的と状況に応じた分離手法が採用される。ゆえに共沈フロテーション法も、広義には沈澱法の変法の一つに属す。現在、原発汚染水の処理現場では、地中にコンクリート壁ではなく凍土壁を構築する計画や、除染対象の核種毎に専用吸着材を充填した吸着塔を多段に連結した施設の運用が試みられている。しかしながら、一般に吸着材を用いる水処理では、吸着容量、処理速度、および処理条件が、各吸着材の特性や被吸着物質の濃度変動によって著しく影響を受けるため、種類の異なる吸着塔群を接続した水処理施設の定常運転と制御には、多くの困難が伴う。また、大量に発生する使用済み吸着塔の保管場所の問題は、汚泥焼却灰や浄水汚泥の問題と同様に、長期にわたって管理を継続する上で多くの検討課題を残す。一方で、吸着法は、ヨウ素など陰イオン系の放射性核種の分離やトリチウムの分離²³⁾など、沈澱法を含む他の処理法では分離が困難な核種の除染においては有効な手法である。したがって、膨大な放射性汚染水を滞留させることなく、連続して粛々と処理するためには、まず、第一段に下水処理場と同様のバー・スクリーンと沈砂池を設置することで、汚染水から固形の雑物や繊維質および砂・金属錆・塗料粉などを除去する。これによって、後段の処理におけるポンプ閉塞やフロテーション効率の低下を未然に防止する。つぎに、第二段の油分離、第三段の共沈フロテーション法による放射性核種の分離、およびバーミキュライト層による残留共沈フロックの濾過分離、と続き、最後の第四段では前段で分離が困難なトリチウムや陰イオン核種を吸着法で分離、という一連の各手法の特徴を活かきった汚染水処理施設の導入が望まれる。これら一連の化学工学的な水処理施設は、既存の技術で短期間に組み上げることが可能である。汚染水問題の早期解決は、不必要な海洋汚染を防ぎ、かつ溶け落ちた核燃料デブリの回収作業に対して現場が集中できる環境を整える。さらに、上記の化学工学的な水処理施設の最終段に、微生物による極低濃度核種の捕集性を利用した生物工学的な水処理技術が開発・導入されることによって、いっそう高度な水処理が可能になると期待する。

おわりに

本報では、共沈フロテーション法を用いることで、放射性廃液を効率的に処理することが可能であり、長期保

管が必要な放射性スラッジの発生量もきわめて少量に抑えることができる特徴を概説した。下水処理場が放射性汚泥を抱え込むという、世界でも例のない事態は、その廃棄処分の滞りが問題視される一方で、微生物を用いた放射性物質の除染が現実的に期待できることを示唆している。また、山林土壌の除染は、実質的に不可能ではないかという諦めも漂う。しかしながら、菌糸類が自ら分泌する有機酸によって土の微粒子を溶解し、放射性物質を吸い上げ濃縮・回収しているのであれば、その性質を既存の放射性廃液処理技術と組み合わせることで、真に実用的な除染システムの実現が期待できる。微生物を積極的に利用する除染手法には、希望の光が感じられる。

文 献

- 1) 古屋伸芳男：日本原子力学会誌，7, 621 (1965).
- 2) Koyanaka, Y.: *KFK-tr-228*, Kernforschungszentrum Karlsruhe Literaturabteilung (1966).
- 3) 古屋伸芳男：RADIOISOTOPES, 15, 77 (1966).
- 4) Koyanaka, Y.: *KFK-tr-242*, Kernforschungszentrum Karlsruhe Literaturabteilung (1966).
- 5) 古屋伸芳男：日本原子力学会誌，11, 198 (1969).
- 6) 古屋伸芳男：浮選，51, 111 (1973).
- 7) Koyanaka, Y.: *Annual Reports of the Research Reactor Institute, Kyoto University*, 3, 147 (1970).
- 8) 古屋伸秀樹：東日本大震災後の放射性物質汚染対策，第3章4節p. 195, エヌ・ティー・エス (2012).
- 9) Koyanaka, Y.: *Bulletin of Oita Institute of Technology*, 5, 106 (1976).
- 10) 古屋伸芳男：大分工業大学紀要，6, 55 (1978).
- 11) 古屋伸芳男：大分工業大学紀要，7, 51 (1979).
- 12) 古屋伸芳男：Report of Environmental Science and Technology Laboratory, Oita Institute of Technology, 1, 37 (1975).
- 13) 徳平 淳：衛生工学，森北土木工学全書 (1976).
- 14) 廣田公治：下水処理場設計例，理工図書 (1978).
- 15) Sebba, F.: *Nature*, 184, 1062 (1959).
- 16) Schoen, H. M. and Rubin, E.: *J. Water Pollut. Control Fed.*, 34, 1027 (1962).
- 17) 古屋伸芳男：用水と廃水，11, 40 (1969).
- 18) 古屋伸芳男：浮選，43, 15 (1971).
- 19) 古屋伸芳男：浮選，38, 1 (1969).
- 20) 古屋伸芳男：大分工業大学公害研究所報，3, 19 (1980).
- 21) 古屋伸芳男：地下資源開発研究，25, 55 (1961).
- 22) Glendenin, L. E. and Nelson, C. M.: *Radiochemical Studies; The Fission Products*, Book 3, p.1642 (1951).
- 23) 古屋伸秀樹：電気化学会第81回大会講演予稿集，p. 37 (2014).