

腐植質を含む粘性土の湿式解泥工学的粉体特性と陽イオン収着特性[†]

日下 英史^{1*}、塚越 詩織¹、三浦 一彦²、辻本 宏²、河野 麻衣子³

【要 約】 除染土壌の減容化処理において、有機物を含んだ粘性土の存在が問題となっている。本研究では、腐植質を含む粘性土の湿式解泥工学的粉体特性とそれへの各種カチオンの収着特性を把握するために、腐植質や粘土を多く含む黒ボク土を試料として選定し、SEM観察や粒度分布測定から、用いた黒ボク土は、粘土-腐植複合体を形成し、団粒構造をとっていることを確認した。また、福島県内の土壌においても黒ボク土と同様の構造をとっている粒子が確認できた。以降の実験を減容化処理へ適用することを検討するために、黒ボク土を試料として用いる正当性が認められた。土壌中の腐植質と金属イオンが結合することでアルカリ溶液中においても腐植質の溶出を抑制することを目的とし、黒ボク土懸濁液にCa、Al、Mg、ドデシルアンモニウム (DAC) とヘキサデシルトリメチルアンモニウム (HTAC) を加えて検討を行った。その結果、CaおよびHTACを含む溶液では、腐植の溶出は12.8以下のpH領域 (Ca) および全pH領域 (HTAC) で減少した。一方、Al、Mg、DACを含む溶液では、陽イオンの種が優勢となるpH領域でのみ溶出が抑制された。これらの結果は、アルカリ性pH溶液では腐植のカルボン酸イオンを結合できず、土壌中のフミンはアルカリ性溶液中に溶出することを考察した。

キーワード：黒ボク土、腐植質、解泥工学、陽イオン収着、福島

1. はじめに

福島第一原子力発電所の水素爆発により、放射性Cs、IあるいはSrといった放射性物質が拡散され風や降雨によって福島県を中心とした広い地域を汚染した¹⁾。これら放射性核種による人の健康又は生活環境に及ぼす影響を速やかに低減することが喫緊の課題となっており、国及び市町村が主体となつて着々と除染が進められてきた。その一方で1870～2800万m³ (当初推定値) という大量の放射性物質を含む除染土壌が発生し、福島県外での最終処分を見据えるためにもその減容、減量ならびに再生利用 (以上減容化と総称) の技術開発が求められている。現在検討されている減容化技術としては、分級処理、化学処理及び熱処理などが挙げられる²⁻⁷⁾。その中でも分級処理は放射性Csが細粒分 (シルト・粘土) に付着しやすい⁸⁾ という特性を踏まえ、土壌を細粒分、砂および礫に分離する方法であり、従来でも重金属除去等に用いられるなど環境浄化技術としての採用実績が多く、他の処理法と比較して大量かつ安価に処理が可能である。しかしながら、実際には、礫あるいは砂の表面などに放射性Cs汚染粘土や有機物が植物によって分解された腐植質等を介して固着しており、特に粘

土分の割合が高い土壌においては従来の分級洗浄法における砂および礫分画の除染率がグラブなどの砂質土と比して低い⁹⁾。除去土壌のプロファイルでは、除去土壌全体の半分以上が有機物と粘土を多く含む粘性土、いわゆる農地土壌と見積もられており、これら特殊な粘性土にも有効な分級処理法が求められている。そこで提案されているのが、分級前の土壌に対してアルカリ洗浄を施すことで放射性Csを吸着させた粘土鉱物の末端部分や、腐植質を土粒子から離脱させる方法である¹⁰⁾。しかし、土壌中の腐植質は溶液がアルカリ性になると溶出することがよく知られており¹¹⁾、すなわち高いアルカリ性pHの水で洗浄を行うことで腐植質が処理水中に溶出し、COD/BOD対策も重なり、粘土の除去・回収が困難になることが問題点として指摘されている。従来から土壌に含まれる腐植質はCuやFe、Pbといった金属元素と錯体を形成することが知られており、その結合形態の解明や安定度定数の定量化などが試みられてきた¹²⁻¹⁵⁾。そこで、本研究において土壌中の腐植質と金属イオンが結合することでアルカリ溶液中においても腐植質の溶出を抑制することの解泥工学的粉体特性を把握し、同時に、収着媒体である微細腐植土の特徴を把握し、

2019年7月8日受付 2019年12月30日受理 (第7回研究発表会 座長推薦論文)

[†] 本会第7回研究発表会 (平成30年7月3日) において一部発表 (S2-3)

* Corresponding author: E-mail: kusaka@energy.kyoto-u.ac.jp

¹ 京都大学エネルギー科学研究科 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

² 鹿島建設株式会社環境本部 (〒107-8348 東京都港区赤坂 6-5-11)

³ 鹿島建設株式会社技術研究所 (〒182-0036 東京都調布市飛田給 2-19-1)

さらには金属イオンを添加したスラリーのpHを変化させて腐植質溶出を抑制できるイオン種の特徴について溶液化学的に調査・検討した。

2. 方法

(1) 試料

本研究では、粘土や腐植質を多く含む土壌の代表として黒ボク土（鹿沼興産）を選定した。水分量は36%であり、後述の全有機体炭素計による固体の全炭素量（TC）は8.5%（乾土ベース）であった。また蛍光X線分析（島津製作所 エネルギー分散型蛍光X線分析装置 EDX-8000）による簡易分析結果をTable 1に示す。また、粘土や腐植質といった細粒分に対しての効果を検討するために20 μm の篩とふるい振とう器（筒井理化学機器 VSS-50）を用いて湿式振動篩分けを行い、農地や宅地の日射風化も参考に24時間以上 60～65℃で乾燥させ20 μm 以下の黒ボク土試料を作製した。20 μm 以下の黒ボク土の固体のTCは14.6%（乾土ベース）であった。同じTable 1に20 μm 以下の黒ボク土を対象とした蛍光X線分析結果も併せて示す。ケイ酸塩あるいはアルミノケイ酸塩鉱物が主成分で、若干の鉄分が含有されており、代表的な黒ボク土であることを確認している。また、篩い分け（分級操作）を行うことにより、微細粒分に有機体が濃縮する傾向が認められることも特徴として挙げられる。

(2) 主な実験方法

a) SEM観察及びEDX元素マッピング

まず、黒ボク土の粒子形態を把握するため、走査型電子顕微鏡（以下、SEMと記す、日立 S-3500H）を用いて分級前および20 μm 以下の黒ボク土に対してSEM観察とEDX元素マッピングを行った。福島県内の土壌（採集地によりA、BあるいはCと表記）に対しても同様の観察を行った。

Table 1. X-ray fluorescence (XRF) analysis of Kuroboku soil as-received and of -20 μm with wet vibratory screening (WVS)

Substance	Concentration (%)	
	As-received	-20 μm (WVS)
SiO ₂	33.2	27.8
Al ₂ O ₃	22.6	21.1
Fe ₂ O ₃	6.8	6.1
SO ₃	0.6	0.5
P ₂ O ₅	0.9	0.8
TiO ₂	0.7	0.7
K ₂ O	0.6	0.6
MgO	0.7	2.9
CaO	0.6	0.4
MnO	0.1	0.1
Balance (organics)	33.0	38.9

b) 粒度分布測定

i) レーザー回折・散乱法

黒ボク土 5.00 g に水道水 100 mL を加えて超音波を1時間照射したものと、-20 μm の黒ボク土に対してそれぞれレーザー回折式粒子径分布測定装置（島津製作所 SALD-2300、サンプラー SALD-MS 23 併設）により体積基準の粒度分布を測定した。

ii) 湿式振動篩分け

黒ボク土 20.0 g に水道水 500 mL を加えて超音波を1時間照射し、粒度 +2,360 μm から同 -5 μm まで15段階の粒度になるよう網目を適宜選定して湿式振動篩分けを行った。試料投入口から水を投入し、排出口から粒子が含まれていない透明な水が出てくるまで振動を加えた。その後、網上に残留した粒子をろ過・乾燥させ、重量法によって各粒子径の割合（頻度）を求めた。乾燥温度は60～65℃とした。

c) 粒度別全炭素量測定

粒度分布測定b)において篩分けを行ったものについて、粒度別に全炭素量を測定した。測定には全有機体炭素計と付属の固体試料燃焼装置（島津製作所 TOC-V CPH、SSM-5000A 併設）を使用した。

d) 腐植質溶出抑制試験

i) ゼータ電位測定

微粒子の表面電位として、顕微鏡電気泳動移動法（マイクロテックニチオン ZEECOM）によりゼータ電位測定を行った。測定粒子数は200以上とし、その平均値をゼータ電位として採用している。電気泳動移動度からゼータ電位への変換式は（1）式に示されるSmoluchowskiの式¹⁶⁾を用いた。

ii) 金属イオン吸着試験

吸着平衡時間の決定は次のようにして行った。まず -20 μm に分級した黒ボク土 10.0 g に水道水 500 mL を加え、超音波照射を2分間行った溶液に窒素雰囲気条件下でCaCl₂·2H₂O水溶液をCaイオンが黒ボク土 1.00 g に対して0.03 g (7.5×10⁻⁴ mol/g-soil) となるように添加し、所定の溶液温度に設定してマグネチックスターラーで攪拌した。攪拌中は恒温水槽中で温度が一定となるようにした。Caを添加した時間を0 minとし、所定時間毎に注射器で50 mLずつ溶液をサンプリングして吸引ろ過を行った。その後、ろ液のCa濃度をICP発光分光分析法（Thermo Fisher Scientific iCAPTM 7400 ICP-OES）により測定し、黒ボク土へのCa吸着量を算出することで吸着平衡時間を決定した。

ろ液のTOC（全有機体炭素）濃度の測定は次のようにして行った。まず -20 μm に分級した黒ボク土 1.00 g に水道水 50.0 mL を加えて超音波照射を2分間行った溶液に対して、窒素雰囲気条件下でCaCl₂·2H₂O水溶液、MgCl₂·6H₂O水溶液またはAlCl₃·6H₂O水溶液をそれぞれ金属イオン濃度が7.5×10⁻⁴ mol/g-soil となるように添加し、Na OH で

pH調節を行い、20分間マグネチックスターラーで攪拌した。その後、溶液を吸引ろ過し、前出の全有機体炭素計を用いてろ液のTOCを測定した。また、第一級アミンである塩化ドデシルアンモニウム (DAC)を 5.5×10^{-5} mol/L、第四級アミンである塩化ヘキサデシルトリメチルアミン (HTAC)を 7.5×10^{-4} mol/g-soil 添加した場合についても同様の実験を行った。

iii) Caの吸着等温線の作成

20 μ m以下に分級した黒ボク土1.00 gに水道水 50.0 mLを加えて超音波照射を2分間行った溶液に、窒素雰囲気条件下で $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を所定量添加し、NaOHでpH調整を行い、20分間マグネチックスターラーで攪拌を続けた。攪拌中は温度が一定となるようにした。その後、溶液を吸引ろ過し、ろ液の金属イオン濃度を前出のICP発光分光分析法により測定し、吸着量を算出した。

3. 結果と考察

(1) 黒ボク土の有機団粒構造

a) 分級前の黒ボク土SEM観察及び粒度分布測定結果

まず、実験元試料である分級前の黒ボク土の粒子形状を把握するためSEM観察を行った。その結果をFig. 1に示す。Fig. 1に多数示されている粒子は、浅野ら¹⁷⁾が報告しているように、細かな粒が集合体 (有機団粒) を形成していると考えられる。また、Fig. 2に同様に分級を行っていない黒ボク土の

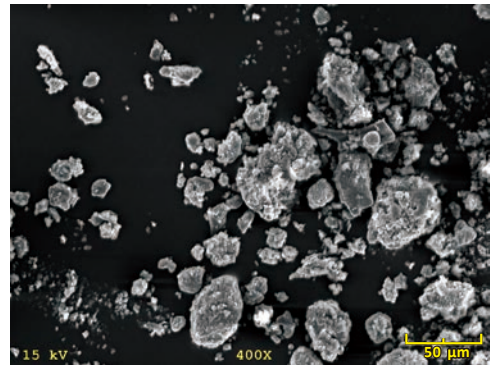


Fig. 1 SEM image of Kuroboku soil as-received

SEM画像(a)とEDX元素マッピング(b)～(e)の結果を示す。Fig. 2(a)に示されているように、SEM画像中の黄色の+1 (point 1)の印を付けている粒子はFig. 1で観察できる粒子と同様に細かな粒子の集合体であるが、+2 (point 2)、+3 (point 3)の粒子は表面が均一に見える。Fig. 3にpoint +1～point +3のEDXポイント分析結果を示すが、Fig. 2とFig. 3を比較することにより、+2および+3の粒子にはCaはほとんど含まれていない一方でSiの割合が高く、またAlとFeの割合は小さいことが分かり、Si (シリカ) を主成分とする鉱物粒子であると考えられる。一般的に黒ボク土はAlやFeに富んでおり¹⁸⁾、Al (Fe)-腐植複合体 (粘土-腐植複合体) を形成しながら団粒構造をとっている^{19,20)}と言われている。Fig. 2中の

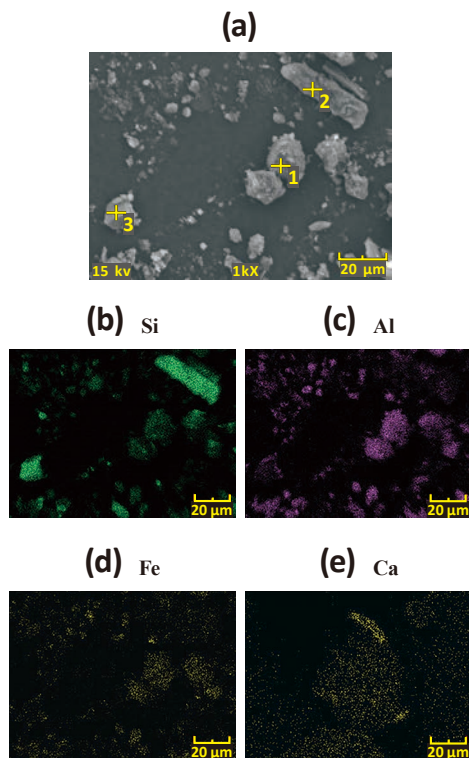


Fig. 2 (a) SEM image and EDX maps of (b) Si, (c) Al, (d) Fe and (e) Ca of Kuroboku soil as-received

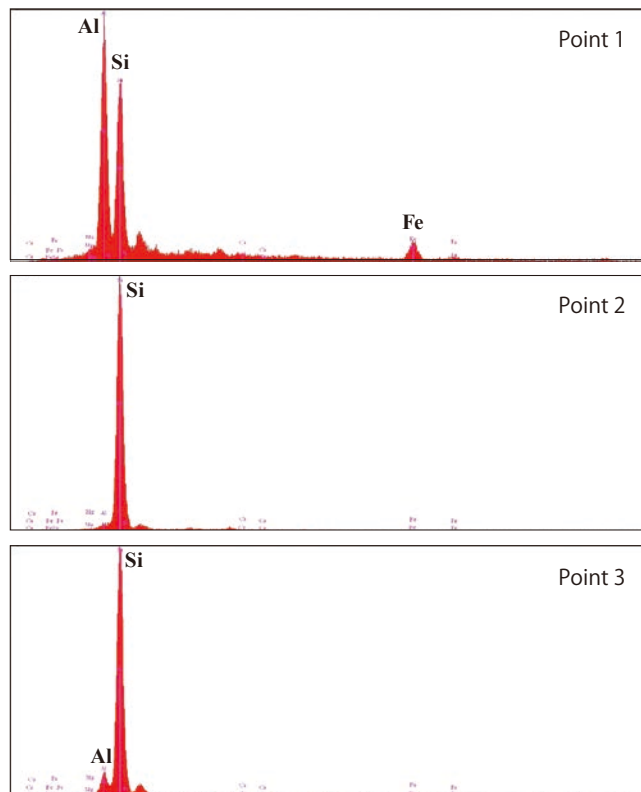


Fig. 3 EDX spectrums of point 1, point 2 and point 3 in Fig 2

+1の粒子やFig. 1に多数示された粒子では、Siを含んではいるが+2あるいは+3のようなSiを主成分とする鉱物粒子と考えられるものよりはその濃度が小さいこと、またAlも存在していることから、粘土-腐植複合体を形成して団粒構造をとっていると考えられる。また、Fig. 4に、測定前に超音波を1時間照射した黒ボク土泥水およびそれにフローセル中でさらに超音波を20分間照射した場合の粒度分布を示す。横軸は粒子径、左縦軸は積算分布、右縦軸は頻度を示す。Fig. 4に示されているように、フローセル中で超音波照射を行わなかった場合には、粒径100~300 μm ならびに2~10 μm の存在割合は大きい。2 μm 以下の粒子はほとんど存在しない一方で、フローセル中で超音波照射を行うと75 μm 以下の割合が著しく増大し、かつ数百nm~2 μm の粒子の存在割合も増大する傾向が認められる。これは先に述べた団粒構造をとっていた粒子が超音波照射により崩壊（体積粉碎）したためだと考えられ、照射後に2 μm 以下の粒子が増加したことから、団粒構造を形成している粒子径には2 μm 以下の非常に小さな粒子が含まれていると考えられる。またFig. 5にフローセル中の超音波照射時間と平均粒径としてのD50の関係をAs-receivedの曲線で示す。フローセル中超音波照射2分後でD50は120.0 μm から19.1 μm にまで微細化し、粒径が数百 μm 以上の粗大な（有機）団粒は超音波照射により容易に崩壊することが分かる。これは、水中における団粒構造が比較的弱い粒子間相互作用力（London分散力や静電的相互作用力）による凝集体構造であることを意味する。また、Fig. 6に黒ボク土を測定前に超音波を1時間照射した場合の湿式振動篩分けによる粒度分布測定結果を示す。横軸は粒子径、左縦軸は積算分布、右縦軸は頻度を示す。レーザー回折式による測定結果と比較すると、分布の形状は同様にみえるが、5 μm 以下の割合が非常に大きくなっていることが分かる。湿式振動篩分けによる粒度分布測定では、物理的耐水性の団粒粒子が主に対象とされており¹⁹⁾、本実験では篩分けの際に湿式振動を加えていることや網目を通してレーザー式解析法の場合と比較して、団粒表面の一部が直ちに崩壊して（表面粉碎されて）しまったためと考えられる。

b) 粒度別全炭素量測定結果

Fig. 7に湿式振動篩分けで分級した黒ボク土の粒度と全炭素含有率（TC）の関係を示す。この結果から粒径が小さくなるにつれてTCが増加する傾向が認められる。黒ボク土は質的、量的に異なる種々の団粒で構成されていることは以前にも指摘されており²¹⁾、本実験で用いた黒ボク土の+2,360~0 μm という粒径範囲においても、粒径が小さくなるほど腐植の含有割合が大きくなることが確認できた。すなわち、解泥操作においては、有機団粒の解砕は表面磨砕により有機物優先で体積粉碎と表面磨砕がなされるという傾向が確認された。

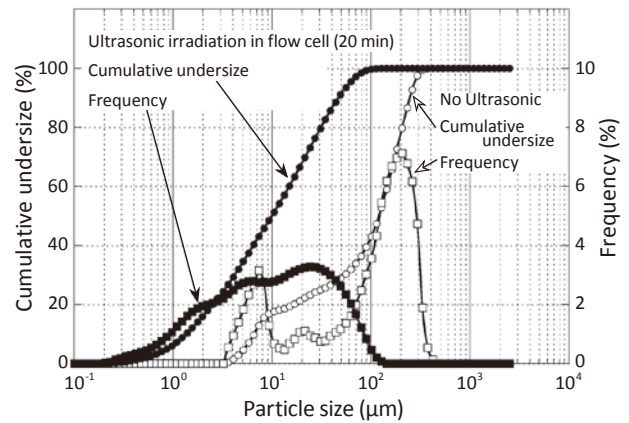


Fig. 4 Particle size distribution of Kuroboku soil as-received and that after ultrasonic irradiation in the flow cell for 20 min

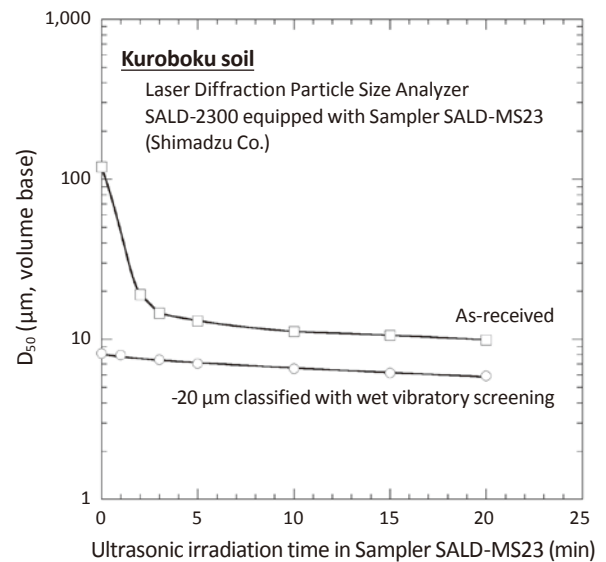


Fig. 5 Effect of ultrasonic irradiation time on D50 of Kuroboku soil as-received and of -20 μm classified with wet vibratory screening

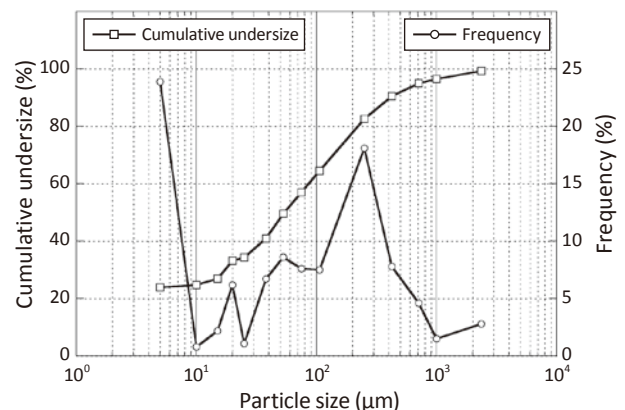


Fig. 6 Particle size distribution of Kuroboku soil as-received with wet vibratory screening

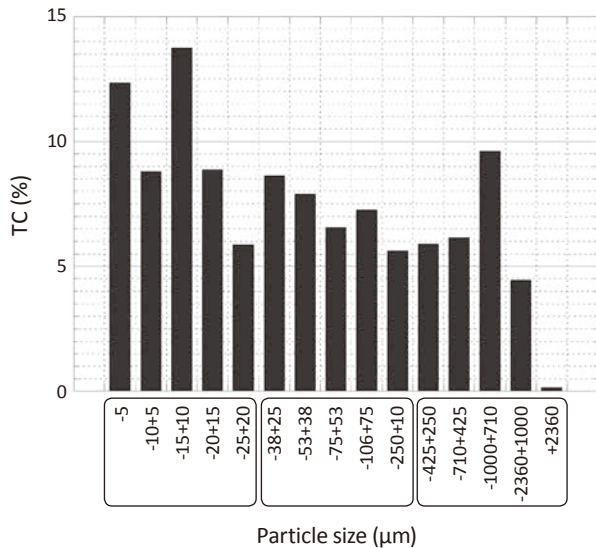


Fig. 7 Total carbon by particle size in Kuroboku soil as-received

c) 20 μm以下の黒ボク土SEM観察及び粒度分布測定結果

Fig. 8に-20 μmに湿式振動篩分けを行った黒ボク土のSEM画像(a)とEDX元素マッピング(b)～(e)の結果を示す。SEM画像から-20 μmの粒子でも粗大粒子の場合と同様に、細かな粒が集合体を形成していることが分かり、元素マッピングからSiは濃度に濃淡がついているがAlは一樣に分布してい

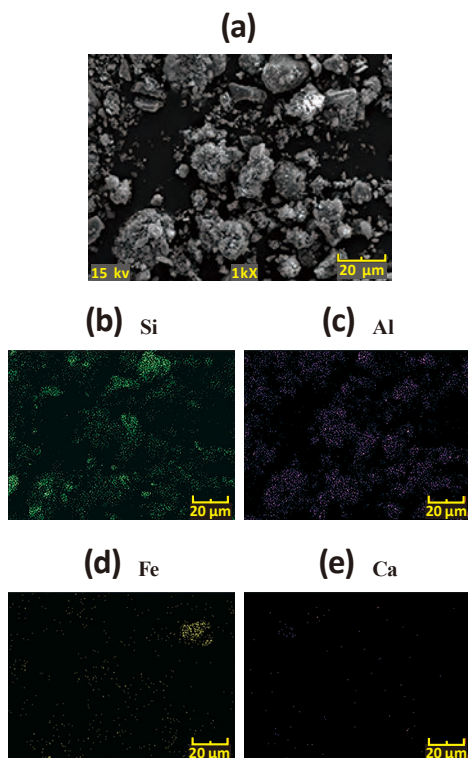


Fig. 8 (a) SEM image and EDX maps of (b) Si, (c) Al, (d) Fe and (e) Ca of Kuroboku soil of -20 μm classified with wet vibratory screening

ること、またCaはほとんど含まれていないことが観察され、Fig. 1で示される分級前試料と同様の構造であることが分かる。また、Fig. 9に-20 μmの粒度分布測定結果を示すが、Fig. 4に示したような分級を行わなかった場合に比べ、フローセル中超音波照射前でも数百nm～100 μm以下の範囲で一般的な分布を示しているが、フローセル中の超音波照射により数百nmの割合が増加していることが分かる。また、前出と同じFig. 5に-20 μm分画の粒度分布測定結果も示すが、フローセル中超音波照射によってD50が小さくなっていく傾向が認められる一方でこの粒度域(10 μm以下)での変化は小さいことが確かめられた。数百μm以上の粗大な団粒は超音波照射により簡単に崩壊すると先に述べたが、-20 μmの団粒において、フローセル中超音波照射20分程度では、その団粒構造を完全に崩壊させることは困難であることを意味する。土壌の保水性、構造的及び変形挙動に関する理工学性は土壌粒子間の結合力の程度と深く関わりと認識されており²²⁾、土壌有機物の粒子間接着作用により、有機物含有量の増大に伴って粒子間の結合力が大きくなるとされている²³⁾。したがって、本実験においても、粒径が小さくなるほど土壌有機物の割合が高くなったことから、20 μm以下の小さな団粒は数百μm以上の粗大な団粒と比較して粒子間の結合力が強いことが推察される。また、団粒の硬さを支配する要因としては、粒子の形状因子よりも団粒内部の質的要因が挙げられており、すなわち、団粒内部の間隙率の値が高いと圧壊強度が低くなる²⁴⁾と報告されており、数百μm以上の団粒構造は20 μm以下と比べて間隙率が高い可能性も考えられる。

Figs. 10-12に3種類の福島県内汚染土壌のSEM画像(a)とEDX元素マッピング(b)～(e)の結果を示す。Fig. 10に示した土壌Aでは、SEM画像の右側中央に表面が平坦で均一なSiを主成分とする鉱物粒子と考えられるものと、小さな粒子が集合体を形成している粒子が確認できた。後者においては前者に比べてSiの濃度が小さく、黒ボク土と同様に、

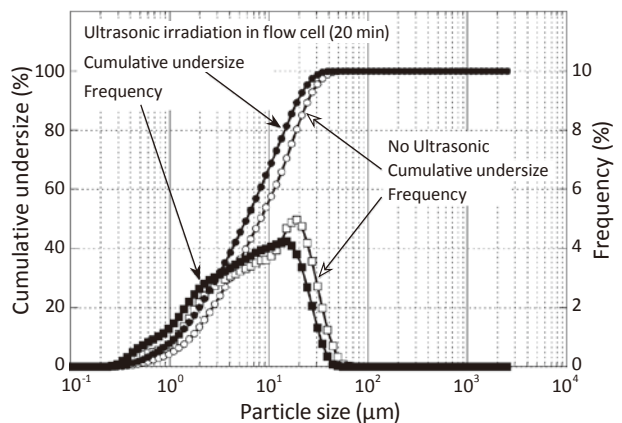


Fig. 9 Particle size distribution of Kuroboku soil of -20 μm classified with wet vibratory screening and that after ultrasonic irradiation in the flow cell for 20 min

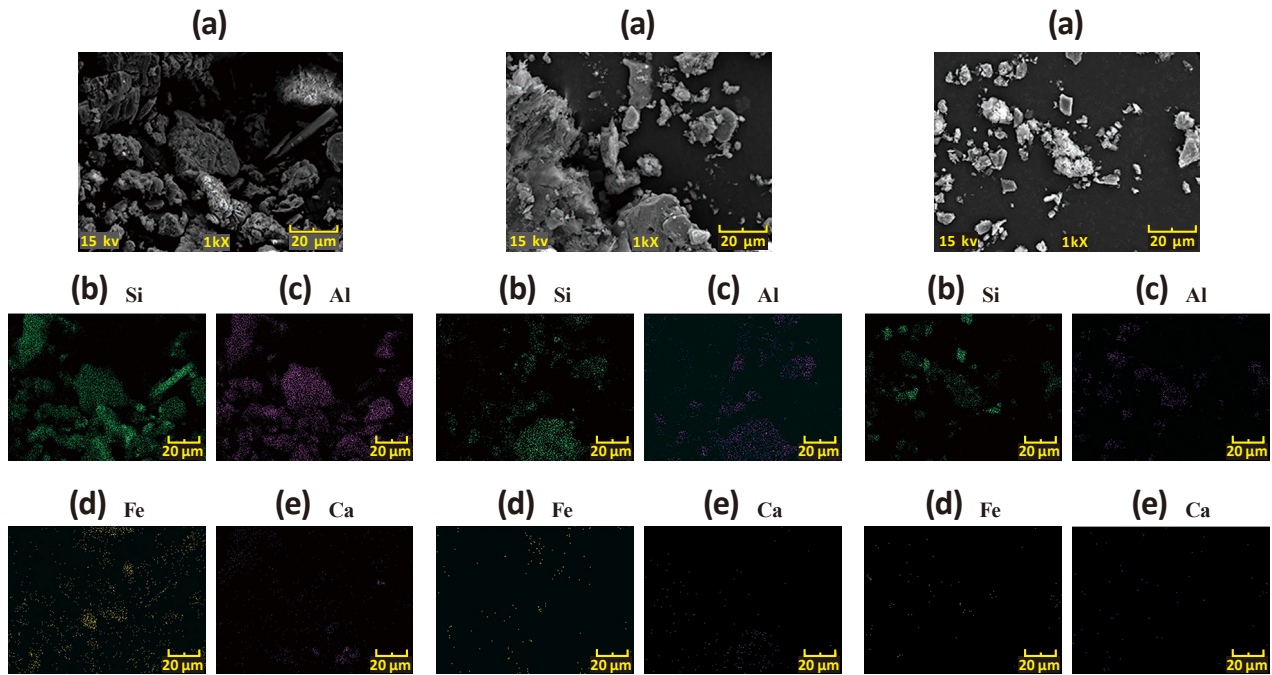


Fig. 10 (a) SEM image and EDX maps of (b) Si, (c) Al, (d) Fe and (e) Ca of Soil A (farmland soil in Fukushima) as-received

Fig. 11 (a) SEM image and EDX maps of (b) Si, (c) Al, (d) Fe and (e) Ca of Soil B (farmland soil in Fukushima) as-received

Fig. 12 (a) SEM image and EDX maps of (b) Si, (c) Al, (d) Fe and (e) Ca of Soil C (farmland soil in Fukushima) as-received

粘土鉱物と腐植との複合体であると考えられる。また、Ca濃度も全体的に低く、本実験で使用した黒ボク土と似た構造であることが考えられる。Fig. 11に示した土壌Bでも、SEM画像の下中央には表面が平坦で均一であり粘土鉱物であると考えられる粒子が確認できるが、左側には表面が均一でなく、凸凹した大きな粒子の上に粒径が小さな粒子が付着している様子が観察される。EDX元素マッピングでも、下中央の粒子に比べ、左側の粒子はSiやAlをほとんど含んでいない箇所があることが分かる。黒ボク土では、Siを主成分とする鉱物粒子と比べるとSiの濃度が小さいことやAlの存在が確認されたことから粘土-腐植複合体を形成し、団粒構造をとっていると判断したが、SiやAlをほとんど含まれていない箇所があることを踏まえると、腐植との複合体のような状態ではなく、単体の有機体（植物の根毛の破片、難腐植性有機体、あるいは微生物等）に粒径の小さな粘土鉱物が付着している粒子の可能性が考えられる。Fig. 12に示した土壌Cでは、黒ボク土や土壌Aと同様にSiを主成分とする鉱物粒子と考えられる粒子と粘土-腐植複合体を形成し、団粒構造をとっていると考えられるような粒子が確認できた。

以上のように福島県内での土壌においても、黒ボク土と同様の粘土-腐植複合体を形成し、団粒構造をとっていることが明らかとなったこと、および、同県には黒土系農地土壌（主として畑）も多く存在することから、本研究において次の陽イオン吸着特性を検討する際に黒ボク土を試料として用いることがおおむね妥当であることが確かめられた。

(2) 陽イオン吸着による腐植質溶出抑制

a) 黒ボク土中のpHと表面電荷の関係

土壌中の粘土鉱物中にはAl原子、あるいはSi原子一個と結合した水酸基が表面電荷に寄与する。粘土鉱物中のSi原子と結合している水酸基の一部は(1)式のように電離し、負電荷を発現する。



ここでSi-はSi原子が粘土鉱物中の構造の一部であることを示す。水素イオン濃度が高くなると(pHが低くなると)、負電荷を発現しているSi-O⁻に水素イオンが結合しやすくなるため、反応が左辺側に進み、負電荷量が減少する。また腐植質はカルボキシ基主体であり、pHがアルカリ性になるにしたがって負電荷の密度が増大する。このように土壌中の粘土や腐植は荷電を持っており、その荷電と反対符号のイオンを静電的相互作用力で吸着している²⁵⁾。Fig. 13に-20 μmの黒ボク土にCaイオンが600 ppmとなるようにCaCl₂・2H₂O溶液を添加した場合とCaイオンを添加していない場合の2つのpHとゼータ電位の関係を示す。どちらの場合でもpH 11.5付近まではpHが高くなるにつれて負電荷量が増加していることから、pHの増加による負電荷量の増加が本実験においても確認された。また、Caを添加した場合には、これを添加していない場合と比較して、全pH領域で負電荷量が小さく、Caイオンが粒子の負電荷量の減少に寄与していることも確認できた。しかし、どちらの場合でもpH 11.5以上からは負電荷量が急激

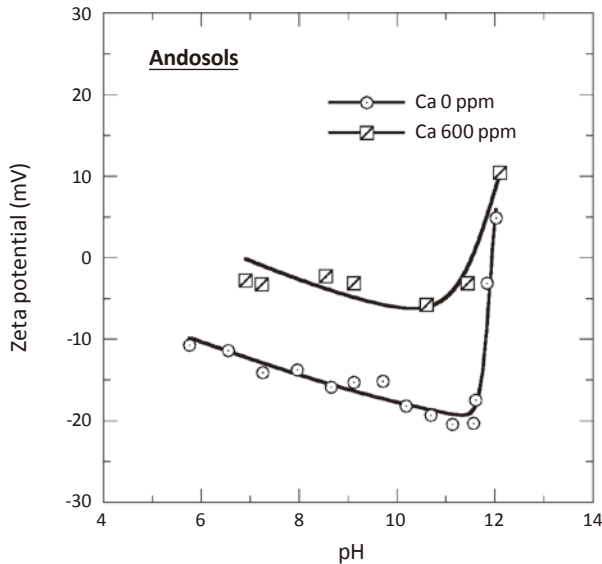


Fig. 13 Effect of pH on the zeta potential of Kuroboku-soil particle at 0 and 600 ppm of Ca and at 17°C

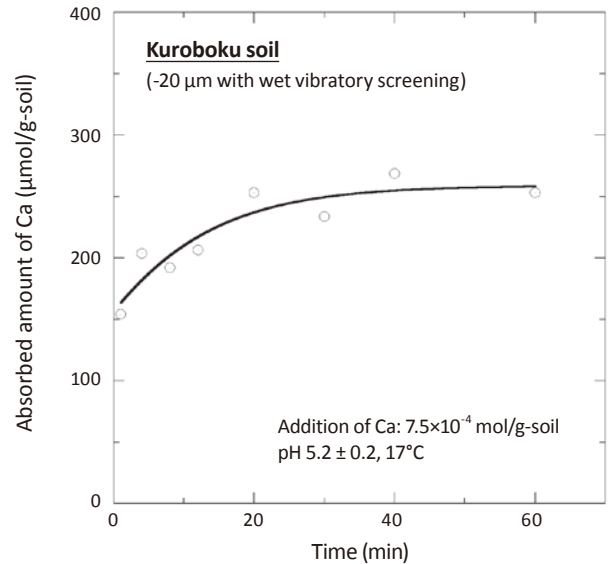


Fig. 14 Effect of time on the absorbed amount of Ca at pH 5.2 and 17°C (addition of Ca is 7.5×10^{-4} mol/g-soil)

に減少する方向に向かっている。これは、イオンの吸着力はイオン種ごとに異なるが、吸着力の弱いイオンでも、濃度が高ければ吸着している他種のイオンと容易に交換吸着できる²⁵⁾ことから、pH調節のために添加しているNaOHの影響により、もともと黒ボク土中に存在していた陽イオンが溶出しているためだと考えられる。そして、特にアルカリ土類金属イオンはこのpH領域で正のヒドロキシル錯イオン（後述）として存在し、この特異吸着によりゼータ電位が正に反転したものと考えられる。

b) 金属イオン吸着と腐植溶出量

i) 吸着平衡時間の決定

Fig. 14に黒ボク土にCaを添加した際の攪拌時間と吸着量の関係を示す。攪拌時間が1～20分までは吸着量が増加しているが、20分以降では実験誤差の範囲内ではほとんど差が見られないことが分かる。この結果から、以降の金属イオン吸着実験では吸着平衡時間を20分間とした。

ii) 金属イオンによる腐植質溶出抑制効果

Fig. 15はpHとろ液中のTOCの関係をプロットしたものである。金属イオンを添加していない場合、pH 2～6まではTOCは5.8～7.6 ppmを示しており、アルカリ性、酸性どちらでも可溶性フルボ酸など可溶性腐植物質の微量の溶出が考えられる。また、pH 10以上ではTOCが急激に増加してpH 13で1,100 ppm以上の値を示し、その溶液の様子をFig. 16に示すが、ろ液の色も黄褐色から黒褐色を呈した。フミン酸はその定義から考えて、腐植物質をアルカリで抽出したものであるため、単一の化合物ではなく種々の高分子量の弱酸を含んだ不均一な混合物とみなすことが出来ると考えられている²⁶⁾。したがって明確な分子構造を示すことは困難であるが、一般的に芳香族環にフェノール基やカルボキシ基に代表される弱酸官能基が一つまたはそれ以上直接結合

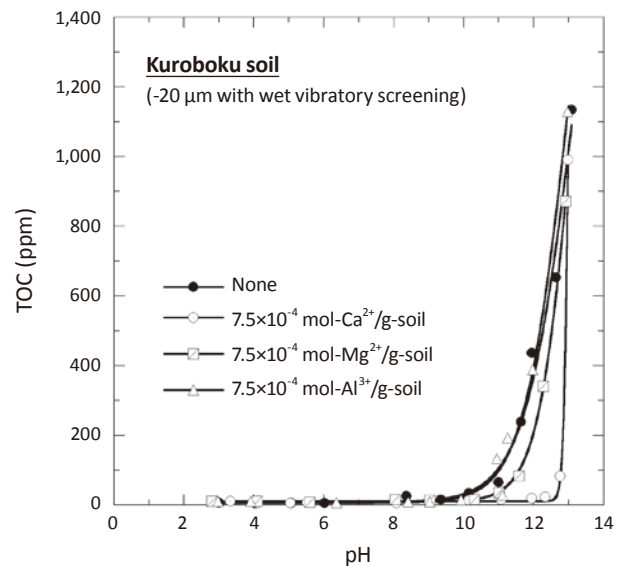


Fig. 15 Relationship between pH and TOC at 7.5×10^{-4} mol/g-soil of various metal ions at 17°C

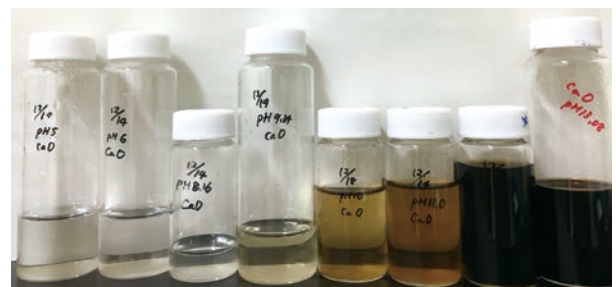


Fig. 16 Photographs of filtrates from Kuroboku-soil suspension at pH 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12 and 13 from the left

しているため、



のように、溶液のpHに応じて酸解離反応が生じ、酸性からアルカリ性に移行するとにより酸解離反応が順方向に進行し、フミン酸の負電荷量が増大し、水への溶解度も異なる^{26,27)}ことが知られているが、pH 10以上のアルカリ条件ではほとんどのカルボキシ基が電離することを意味する²⁸⁾。本実験においてもpH 10以上でTOCが増大し、アルカリ性水溶液に可溶である腐植質の溶出が確認できた。AlまたはMgを添加した場合には、何も添加していない場合と同様のTOC変化が確認されAl、Mgは腐植質の溶出を抑制することは出来ないことが確かめられた。一方、Caを添加した場合には、pH 12.3で23 ppmと、何も添加していない場合のTOCの6%程度にとどまり、pH 12.8では83 ppmと少し増加するが、Caを添加していないアルカリ金属塩(pH調節剤)のみの場合と比較すればその値は小さく、腐植質の溶出が抑制されていることが分かる。しかしながら、pH 13ではTOCは990 ppmまで著しく増大し、Caを添加していない場合のTOC値と差がなくなり、腐植質の溶出が抑制されないことが判明した。以下でこれらの結果についてさらに詳しく考察する。

腐植質のカルボキシ基とフェノール基は金属イオンに配位し、錯体を形成すると考えられている^{29,30)}。特にAlイオンとフミン酸との複合体において吉田および中尾³¹⁾はフミン酸とAlCl₃との滴定曲線からpH 3においてはAl-腐植複合体(錯体)の形成が認められるが、滴定の進行に伴ってpH 5以上で徐々にOH⁻化が進み、Al-hydroxide complexを経て、pH 9付近で配位結合が解消することを認めている。Figs. 17-19にAl、MgおよびCaについてそれぞれ本実験で使用した 1.5×10^{-3} mol/Lの場合の各化学種のpH-対数濃度図を示す。Fig. 17から本実験において、AlはpH 3.7で水酸化物沈殿となり、pH 12.6以上で水酸化物沈殿がテトラヒドロキシドアルミン酸イオンに再溶解していることが分かる。よって、Alはフミン酸の溶出が急激に増加するpH 10以上において水酸化物沈殿、もしくはテトラヒドロキシド錯イオンの状態になっているために、カルボン酸イオンと配位結合をすることができず、何も添加していない場合と同様のTOC変化を示したと考えられる。また、Fig. 18から、MgはpH 9.5で水酸化物沈殿となるため、Alと同様のメカニズムにより何も添加していない場合と同様のTOC変化を示したものと考えられる。フミン酸の官能基は



で示されるようにカルシウムと特異的に結合することが知られている³²⁾。本実験においては、pH 12.4程度まではCaイオンがカルボン酸イオンと結合することで低いTOCを示すが、

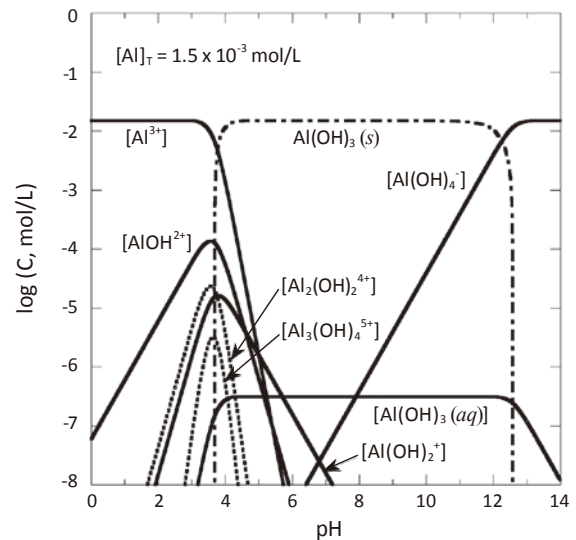


Fig. 17 Logarithmic concentration-pH diagram for 1.5×10^{-3} mol/L of Al at a standard ambient temperature of 25°C

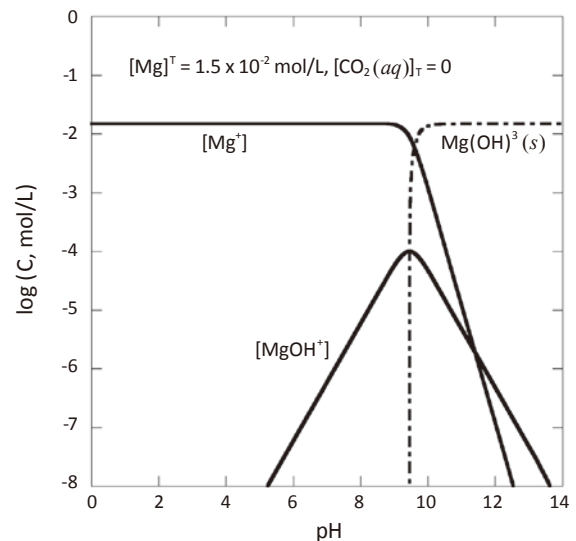


Fig. 18 Logarithmic concentration-pH diagram for 1.5×10^{-3} mol/L of Mg at a standard ambient temperature of 25°C

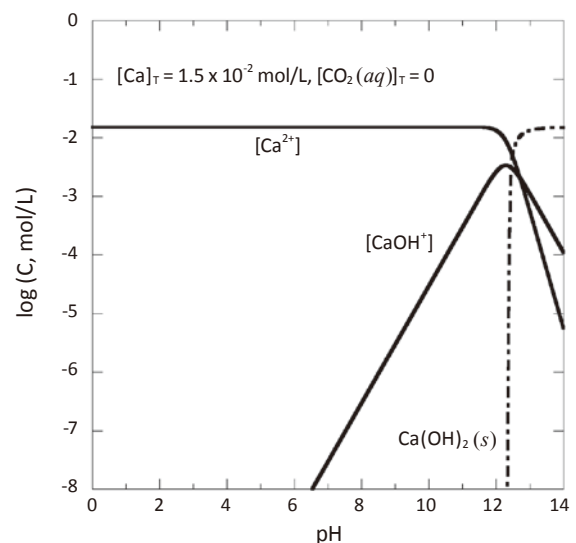


Fig. 19 Logarithmic concentration-pH diagram for 1.5×10^{-3} mol/L of Ca at a standard ambient temperature of 25°C

それ以上ではFig. 19に示すように、水酸化物沈殿としての存在が優勢となり、カルボン酸イオンとは結合せず、高いTOCを示したと考えられる。

iii) Caイオンの収着特性

Caにおいては、pH 10以上でのフミン酸溶出抑制が確認されたことから黒ボク土のCaイオン収着特性についてさらに検討を行った。Fig. 20にCaについて溶液中の平衡濃度と黒ボク土1.0 g当たりへの収着量の関係を示す。平衡濃度の増加と共に収着量が増加し、収着量が $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-2}$ mol/gに達していることが分かる。ここで、20 μ m以下に分級した黒ボク土1.00 gに対して65℃で所定時間の熱処理と試料セル内部の窒素置換（島津製作所 バキュープレップ 061LB）を行い、BET法によるBET比表面積測定及び細孔分布測定（島津製作所 トライスター II 3020 シリーズ）を行った結果（3回測定）をTable 2に示す。BET法による比表面積とCaイオンの水和イオン半径から20 μ m以下の黒ボク土1.00 gに対してCaイオンが単分子層吸着した場合の吸着量を求めると 1.03×10^{-3} mol/gとなり、実際の吸着量は単分子層吸着の10～15倍となっていることが分かり、Caは黒ボク土に対して表面側への吸着のみではなく、粒子内部層に吸収されていると考えられる。また、土壌粒子を多孔質体ではない球体と仮定し、前節で測定したD50の6.0 μ m、密度は2.7 g/m³³³⁾として計算から求めた比表面積は0.62 m²/gである。この結果から、実際に測定されたBET法での比表面積は内部表面積を無視して外表

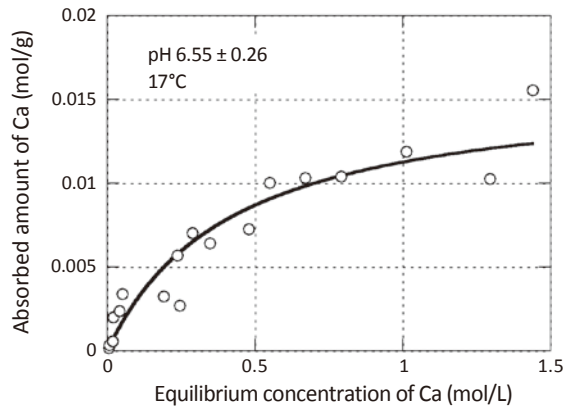


Fig. 20 Absorption isotherm of Ca into Kuroboku-soil at pH 6.55 and 17°C

Table 2 Specific surface area and pore area of -20 μ m Kuroboku soil

	Specific surface area (m ² /g)	Specific pore area (m ² /g)
Sampling 1	19.04	21.92
Sampling 2	19.42	22.03
Sampling 3	20.17	23.56
Average	19.54	22.50

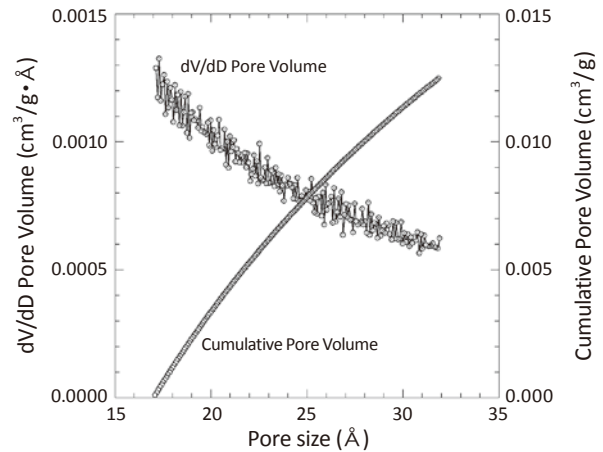


Fig. 21 Pore size distribution of Kuroboku soil

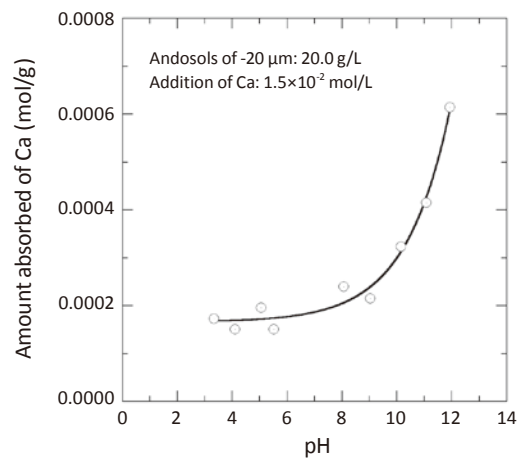


Fig. 22 Effect of pH on the amount absorbed of Ca into Kuroboku soil of -20 μ m at a Ca addition of 1.5×10^{-3} mol/L at 17°C

面積のみに基づいて求めた比表面積に比べて約 31 倍であることが分かり、20 μ m以下の黒ボク土は多孔質体とみなせることも判明した。多孔質体、特に活性炭やシリカゲルなどのメソ孔が多い多孔質体では細孔内部で毛管凝縮が起こると言われている³⁴⁾。また、固体間のミクロな空隙間でも毛管凝縮は起こるとされている³⁵⁾。Fig. 21にBJH法による細孔分布測定結果を示す。横軸は細孔径、左縦軸は細孔分布を示す微分細孔容積、右縦軸は積算の細孔容積を示す。Fig. 21から20 μ m以下の黒ボク土においてもナノメートルオーダーの細孔が存在し、測定範囲の細孔径では、ある孔径の細孔が集中的に存在しているわけではなく、一様に存在していることが判明した。これらの報告や実験結果から考察すると、黒ボク土粒子内もしくは粒子間で吸着質の毛管凝縮が起こっており、Caイオンは黒ボク土粒子表面への吸着のみではなく、細孔内部への吸着、毛管凝縮の作用そしてカルボン酸イオン等の結合サイトの存在により、表面への吸着の10～15倍という高い収着量を示すと考えられる。

次に、Fig. 22にpHとCa吸着量の関係を示す。酸性からアルカリ性になるに従ってCa吸着量が増加しているこ

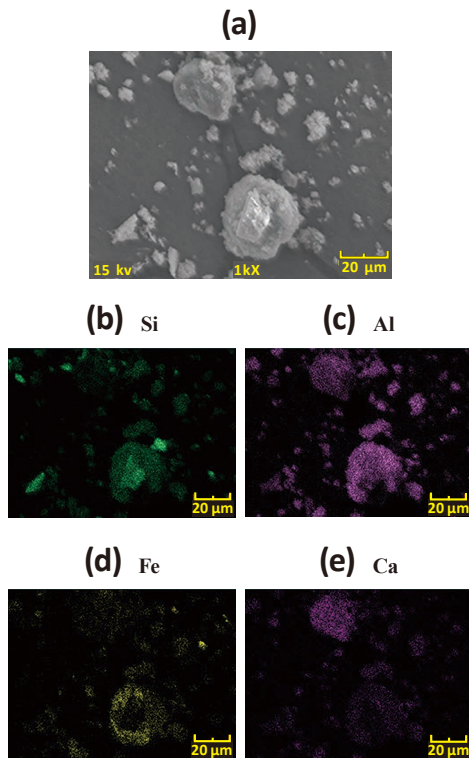


Fig. 23 (a) SEM image and EDX maps of (b) Si, (c) Al, (d) Fe and (e) Ca of Kuroboku soil of -20 μm (Ca 7.5×10^{-4} mol/L, pH 11.5)

とが分かる。これは、①pHの増加、イオン濃度の増加に伴って粘土の陽イオン交換容量が増加すること²⁸⁾、②フミン酸に含まれるカルボキシ基が電離することによるカルシウム吸着サイトであるカルボン酸イオン基の増加の2つが考えられるが、Fig. 23に示した20 μm 以下の黒ボク土にCaを 7.5×10^{-4} mol/g添加し、NaOHを用いてpH 11.5にした場合のSEM画像(a)とEDX元素マッピング(b)～(e)から、Siがマッピングされていない、Al腐植複合体を形成していると考えられる粒子にCaが選択的に吸着されていることが確認でき、Caイオンは粘土よりも有機物に優先的に吸着する可能性が示唆される。

次に、溶液温度を5℃、17℃、40℃で一定にした場合の-20 μm 黒ボク土に対するCa吸着量の時間変化をFig. 24に示す。横軸が吸着時間、縦軸が吸着量を示す。5℃、17℃の場合では時間の経過とともに吸着量が増加しているが、40℃の場合では吸着時間1分でも高い吸着量を示し、添加直後から吸着が進行していることが分かる。多孔性固体粒子における粒子内物質移動過程では、溶液相から粒子界面への物質移動、細孔内拡散、吸脱着反応などのプロセスが存在する³⁶⁾。Caは無機イオンであり、溶液中の拡散速度は 1.59×10^{-9} m²/s (25℃)³⁷⁾と大きいこと、また本実験においては、Caイオン添加直後から攪拌を行っていることから溶液相から粒子界面への移動は瞬時に行われると考えられる。また、一般的に、吸着反応は発熱反応であり、

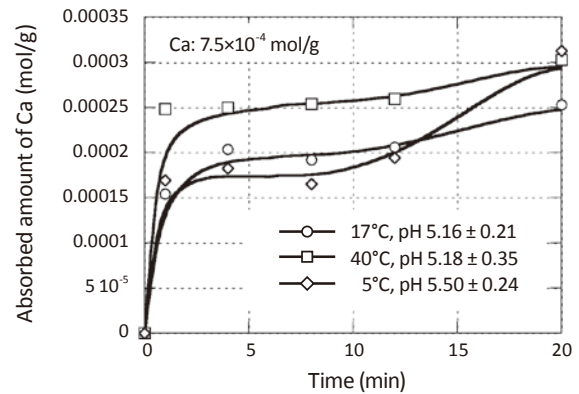


Fig. 24 Effect of time on the amount absorbed of Ca into Kuroboku soil at three different temperatures of 5, 17 and 40°C

温度が低い方が反応は起こりやすく、吸脱着段階が律速であれば40℃よりも5℃の方が、短い吸着時間でも高い吸着量を示すはずであり本実験結果と矛盾する。一方、溶液吸着における粒内拡散係数は温度および液の粘度に関係し、 $T/\eta_1\eta_2$ (T: 絶対温度、 η_1 、 η_2 : 個々の成分の動粘度) に比例することが実験的に分かっており³⁸⁾、本実験においても5℃の場合に比べて40℃にした場合の方がCaイオンの粒内拡散係数は大きくなっていると考えられ、黒ボク土のCa吸着においては細孔内拡散が律速であると考えられる。

c) アミン系界面活性剤吸着による腐植溶出抑制

Fig. 25に一級アミンであるDACを添加した場合のpHと ΔTOC (= 測定TOC値 - DAC添加によるTOC計算値) の関係を示す。pH 6～9までは ΔTOC が一定で負の値をとっていることから、添加したDACが黒ボク土に吸着していることが分かる。何も添加しない場合でもTOCが30 ppm以下であり、顕著な腐植の溶出が確認されなかったpH 8の時では、DACを添加した際の ΔTOC が-116 ppm (4.8×10^{-4} mol/g)であり、DAC添加による炭素量の73%が吸着されていることが分かった。中垣および中村³⁹⁾はガラス粒

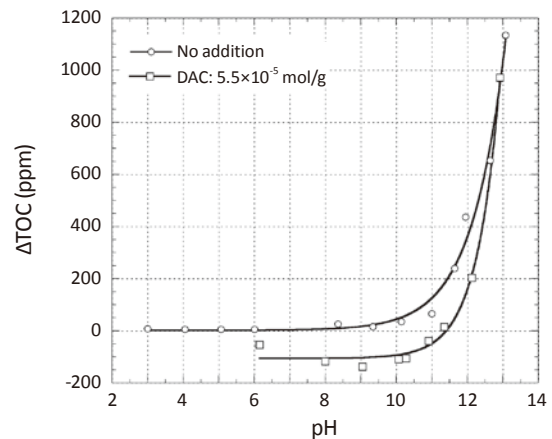
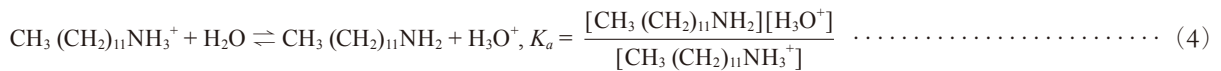


Fig. 25 Effect of pH on ΔTOC (before and after absorption into Kuroboku soil) in the presence and absence of 5.5×10^{-5} mol/L dodecylammonium chloride

子への一級アルキルアミン塩の吸着量はアルキル鎖長に関係なく一つのLangmuir型吸着等温線を示し、単分子層飽和吸着量が $8.78 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることを明らかにしている。ここからDAC 一分子あたりの吸着占有面積は $1.9 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ であると計算でき、さらに本実験において得られた $20 \mu\text{m}$ 以下の黒ボク土のBET比表面積からDACの単分子層飽和吸着量は $1.7 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ であると計算できる。しかし、本実験においてpH 8に調節した際のDACの吸着量はその約280倍である。石黒ら⁴⁰⁾は腐植を含む黒ボク土に陰イオン性の界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を吸着させた場合に、SDSが黒ボク土にミセル様の集団を形成して結合し、一種の相変化が生じて協同吸着が起こり、急激な吸着量の増加がみられることを明らかにしている。本実験においてもDACがミセル状で黒ボク土に吸

着していることは考えられるが、吸着量が単分子層飽和吸着量の280倍になる要因としては不十分であると思われる。また、Takedaら⁴¹⁾は凝集した微粒子の接点の有効曲率半径の非常に小さな毛管を形成するので、バルク溶液中では溶解度に達しない加水分解生成物である非解離ドデシルアミンが毛管凝縮することを明らかにしていることから、DACが黒ボク土粒子間や粒子細孔内で毛管凝縮を起こしていることが大量のDAC吸着のもう一つの要因として考えられる。一方、pH 9～11では ΔTOC は負の値ではあるが、何も添加していない場合と同様の形で増加していることが確認でき、pH 11.5以上では正の値をとっていることが分かる。また、pH 10以上においてはろ液が褐色を呈し、フミン酸の溶出が確認できた。DACの酸解離定数は以下の(4)式のように示される。



ここで、 $pK_a = 10.63$ である⁴²⁾。これより、pH 10ではDACはイオンの状態であると考えられるが、フミン酸の溶出が確認されたことから、DACは黒ボク土中に吸収されるが、腐植に含まれるカルボン酸イオンとは結合しないと推察される。またpH 10.6以上では非解離のドデシルアンモニウム分子の存在が優勢であるため、添加したDACは黒ボク土に静電的に吸収することが困難となり、腐植質の溶出を抑制することは出来ないと考えられる。次に、Table 3に何も添加しない場合、Ca、DAC、HTACをそれぞれ添加し

た場合のpH 12、13のTOCを示す。(DAC、HTACに関しては、薬剤添加による炭素量を測定値から引いた値を示す。)第四級アミンであるHTACは、第一～三級アミンとは異なり、pHによる荷電状態の変化はない。そのため、高アルカリ領域においてもカルボン酸イオン等と結合できる可能性がある。結果としては、HTACを添加してpH 12に調節した場合には、 ΔTOC 値としては負の値であり、またFig. 26に示す通り溶液は透明であり、HTACが黒ボク土に吸着することでフミン酸の溶出を抑制していることが確認できた。しかし、pH 13に調節した場合、pH 12の時と同様で ΔTOC 値としては負の値であるが、Fig. 27に示す通り、他の薬剤を添加した場合と比べると若干ではあるが褐色を呈し、フミン酸の溶出が確認された。この原因としては、溶出するフミン酸に対してHTAC量が不十分であったことが考えられるが、アルキルアンモニウム塩にもCaと同様に高アルカリ性pH領域での腐植質の溶出抑制が確かめられた。

Table 3 TOC measurements in the solution containing cations at pH 12 and 13 at 17°C

pH (NaOH)	[Residual TOC] – [TOC addition of reagent] (ppm)			
	None	$1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ CaCl ₂	$5.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ DAC	$7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ HTAC
12	436	19.7	203	-3,392
13	1,134	992	971	-3,139

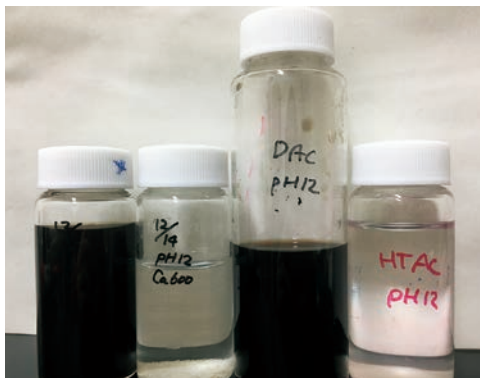


Fig. 26 Photographs of filtrates from Kuroboku-soil suspension at pH 12 including none, 600 ppm of Ca, $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ of DAC and $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ HTAC from the left



Fig. 27 Photographs of filtrates from Kuroboku-soil suspension at pH 13 including none, 600 ppm of Ca, $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ of DAC and $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ HTAC from the left

4. まとめ

粘性土中の腐植質:

黒ボク土の-20 μm 分級産物中の腐植質は有機団粒構造をとる。福島県内の汚染農地土壌中の有機団粒も黒ボク土とはほぼ同様の構造を有する。

微細有機団粒の湿式解泥特性:

水中における低出力の超音波照射では高度な微細化は困難である。

金属塩共存下での腐植質の溶解性:

Ca イオン存在下においては pH 13 以下で腐植質の溶解が抑えられる一方で、Al、Mg では腐植質の溶出を抑制できない。すなわち、金属イオンが水酸化沈殿を形成する pH 域で溶出を抑制できない。

有機団粒のミクロ構造:

多孔体であり 20-30 $\text{\AA}$ の微細孔も存在する。

界面活性剤による溶出抑制:

上の金属イオンのほか、陽イオン性界面活性剤でも腐植質の溶出抑制は可能。ただし、一級アルキルアンモニウムが分子としての存在が優勢な pH 域では溶出抑制できない。

一級アミンの黒ボク土への収着:

高 pH 域においては一級アミン分子の上の多孔体への毛管凝縮による。

5. 結論

本報告では、除去土壌、主として農地土壌等の粘性土中に含まれる腐植質の溶解特性と微細有機団粒の解泥特性を把握し、吸収着現象を含めて用いた陽イオンによる腐植質溶出抑制メカニズムについてイオン平衡論的に明らかにした。得られた結果を概略すると次の通りである。

- (1) 黒ボク土においては分級を行わなかった場合と 20 μm 以下に分級した場合では Si を主成分とする鉱物粒子とアルミニウム(鉄)-腐植複合体(粘土-腐植複合体)を形成している粒子を確認した。また構造としては団粒構造をとっていることを確認した。
- (2) 本実験で検討した粒径範囲内では粒径が小さくなるほど腐植含有割合が大きくなることを確認し、-20 μm の団粒では数百 μm の団粒と比べて有機物割合が高いことから粒子間の結合力が強くなることを考察し、実験で適用したフローセルの超音波照射程度では崩壊させる、すなわち磨砕することが困難であることを指摘した。
- (3) 福島県内の土壌においては、SEM 観察および EDX 元素マッピングにより、有機物の単独粒子に粒径の小さな粘土粒子が付着しているものや黒ボク土と同様に粘土-腐植複合体を形成し団粒構造をとっている粒子を確認し、黒ボク土とはほぼ同様であることを指摘した。
- (4) 金属イオン添加において、Ca を添加した場合には、pH 13 以下で腐植の溶出を抑制することができることを確認

した。一方、Al、Mg、また pH 13 以上での Ca 添加では腐植質の溶出を抑制できないことが確認されたことから、金属イオンが水酸化物沈殿やテトラヒドロキシド錯イオンになり腐植質のカルボン酸イオンと結合できない場合には腐植の溶出を抑制できないことを指摘した。

- (5) BET 比表面積測定から黒ボク土は多孔質体であることを明らかとした。また、Ca イオンの吸着においては細孔内部への吸着、毛管凝縮の作用そしてカルボン酸イオン等の結合サイトの存在により、表面への単分子飽和吸着量の 10~15 倍という高い吸収着量を示すこと、吸着に際しては細孔内拡散が律速であること、粘土よりも有機物に優先的に吸着する可能性を考察した。
- (6) 陽イオン性の界面活性剤において第一級アミンの塩化ドデシルアンモニウム(DAC)を添加した場合には腐植の溶出を抑制することはできないが、第四級アミンの塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(HTAC)を添加した場合には pH 12 において抑制できることを確認した。また、DAC のドデシルアンモニウム種の吸着においては、pH 8 においても単分子飽和吸着量の 280 倍という高い吸収着量を示すことを確認し、毛管凝縮の作用によることを考察した。

文 献

- 1) G. Katata, M. Chino, T. Kobayashi, H. Terada, M. Ota, H. Nagai, M. Kajino, R. Draxler, M. C. Hort, A. Malo, T. Torii, Y. Sanada: Detailed source term estimation of the atmospheric release for the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident by coupling simulations if an atmospheric dispersion model with an improved deposition scheme and oceanic dispersion model. *Atmos. Chem. Phys.*, **15**, 1029-1070 (2015).
- 2) 伊藤健一: 放射性 Cs の土壌粒度別分布傾向と分級による減容化への取り組み. *粘土科学*, **54**, 36-42 (2015).
- 3) 竹下健二: 福島第一原子力発電所事故による放射性降下物で汚染された生活環境の回復技術. *表面科学*, **34**, 108-118, (2013).
- 4) 高橋勇介, 藤井隆夫, 島 長義, 石井和之, 工藤一秋, 立間 徹, 藤田洋崇, 佐藤理夫, 迫田章義: 汚染土壌からの放射性セシウムの除去・回収. *生産研究*, **66**, 403-409 (2014).
- 5) 「Cs 吸脱離機構解明と脱離法の開発」国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 HP, (<https://fukushima.jaea.go.jp/fukushima/result/pdf/pdf01/5.pdf>) 最終アクセス: 2019 年 12 月.
- 6) 石山新太郎, 神谷昌岳, 近藤充記, 比氣明典: 高温加熱処理による高濃縮汚染残土の高減容化に関する研究(福島県における汚染土壌洗浄処理フィールド試験(第4報)). *日本機械論文集 A 編*, **79**, 1504-1516 (2013).

- 7) 本間健一, 高野博幸, 三浦啓一, 佐々木忠志, 木村 武, 万福裕造: 放射性セシウムで汚染された土壌からの熱処理によるセシウム除去. 粘土科学, **52**, 71-73 (2013).
- 8) 中尾 淳: セシウムの土壌吸着と固定. 学術の動向, **17**, 40-45 (2012).
- 9) 減容技術の現状と課題について 環境省HP (http://josen.env.go.jp/chukanchozou/facility/effort/investigative_commission/pdf/proceedings_150721_05_02.pdf) 最終アクセス: 2019年12月.
- 10) 平成28年度除染土壌等の減容等技術事業実証報告書-JESCO (<http://www.jesconet.co.jp/interim/information/PDF/h28-rep.pdf>) 2018年3月閲覧.
- 11) 渡辺 彰: 土壌有機物の化学構造と動態に関する研究. 日本土壌肥科学雑誌, **87**, 313-316 (2016).
- 12) Edward Tipping: Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances. *Aquat. Geochem.*, **4**, 3-47 (1998).
- 13) 宮島 徹, 森めぐみ: 腐植物質の溶液内錯平衡. 分析化学, **45**, 369-399 (1996).
- 14) Ashok K. Pandey, Shri Dhar Pandey, Virendra Misra: Stability Constants of Metal-Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. *Ecotox. Environ. Safe.*, **47**, 195-200 (2000).
- 15) 玉村修司, 長尾誠也, 渡部芳夫: Loading Capacity (LC)法を主とした地下水中の溶存有機物と放射性核種との錯形成能評価. 原子力バックエンド研究, **17**, 31 (2010).
- 16) 古澤邦夫: ゼータ電位の測定. ぶんせき, (5), 247-254 (2004).
- 17) Asano and Wagai: Evidence of aggregate hierarchy at micro to submicron scales in an allophanic Andisol. *Geoderma*, **216**, 62-74 (2014).
- 18) 伊藤豊彰, 庄子貞雄: 非アロフェン質黒ボク土の活性アルミニウムと鉄. 粘土科学討論会発表論文抄録, **35**, 24-25 (1991).
- 19) 山田宣良, 横瀬広司: 団粒分布に基づく土壌の団粒の評価法. 農業土木学会誌, **59**, 387-391 (1991).
- 20) 和田光史: 黒ボク土の活性アルミニウムと非晶質-準晶質粘土鉱物. 粘土科学, **17**, 143-151 (1997).
- 21) 新垣雅裕, 長田 昇: クロボク土の団粒と水分. 農業土木学会論文集, **1977** (71), 16-20 (1977).
- 22) 前田 隆: 土壌の理工学性に関する物理化学的成果の現状と今後の問題(火山灰土を中心として). 土壌の物理性, **41**, 36-54 (1980).
- 23) 新垣雅裕, 長田 昇: 土壌の粒子間結合力の発現について. 農業土木学会論文集, **1989** (143), 101-106, (1989).
- 24) 新垣雅裕, 長田 昇: クロボク土の団粒の硬さ. 農業土木学会論文集, **1977** (71), 21-26 (1977).
- 25) 石黒宗秀, 岩田進午: 土の中の物質移動(その4)-土中におけるイオンの交換吸着現象-. 農業土木学会誌, **56**, 1017-1024, (1988).
- 26) 松田美幸, 浦嶋あゆみ, 馮 西寧, 早川勝光, 村田博司, 古川郁子: フミン酸を利用した染色. 繊維学会誌, **62**, 39-45 (2006).
- 27) 吉田崇宏: 環境中の有機コロイドについて. *Chishitsu News*, **631**, 12-13 (2007).
- 28) 中原 治: 土のコロイド現象の基礎と応用(その2). 農業土木学会誌, **66**, 191-198, (1998).
- 29) Boily, J-F. and Fein, J.B.: Proton binding to humic acids and sorption of Pb(II) and humic acids to the corundum surface. *Chem. Geol.*, **168**, 239-253 (2000).
- 30) Tipping, E. and Hurley, M. A.: A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3627-3641 (1992).
- 31) 吉田 稔, 中尾雄児: 滴定曲線から見たアルミニウム・腐植酸複合体の挙動. 日本土壌肥科学会誌, **42**, 333-337 (1971).
- 32) E.Tipping and M.Ohnstad: Aggregation of aquatic humic substances. *Chem. Geol.*, **44**, 349-357 (1984).
- 33) 杉田 創, 駒井 武, 柳澤教雄, 松永 烈: フルオレセインの土壌吸着挙動に関する研究 Freundlich吸着式による解析. *Journal of MMIJ*, **124**, 513-518 (2008).
- 34) 大宮司啓文: 多孔体内部の吸着現象. 伝熱, **45**, 14-20 (2006).
- 35) 近沢正敏, 武井 孝: 吸着と毛管凝縮. 表面科学, **14**, 526-532 (1993).
- 36) 中谷清治: 有機分子のナノサイズ細孔内拡散. オレオサイエンス, **8**, 39-44 (2008).
- 37) 横関康祐, 渡邊賢三, 林 大介, 坂田 昇, 大即信明: 水和反応と温度依存性を考慮したセメント系材料のイオン拡散係数予測モデル. 土木学会論文集, **2003** (725), 131-142 (2003).
- 38) 河添 邦太郎: 吸着における物質移動. 化学工学, **29**, 404-409 (1965).
- 39) 中垣正幸, 中村康彦: 塩化アルキルアンモニウムを吸着したガラス粒子の界面動電位とその熱力学的研究. *YAKUGAKU ZASSHI*, **93**, 460-470 (1973).
- 40) 石黒宗秀, 鳥越崇宏, 亀岡喜史, 赤江剛夫: 直鎖状アニオン界面活性剤(SDS)の黒ボク土中における移動とそれに伴う透水性変化. 農業農村工学会論文集, **2008** (258), 485-491 (2008).
- 41) S. Takeda, S. Usui: Adsorption of Dodecylammonium

Ion on Quartz in Relation to its Flotation. *Colloids Surf.*, **23**, 15-28 (1987).

のアルキルアミンを使用する非硫化鉱物の浮選に関する基礎的研究. 日本鉱業会誌, **91**, 125-129 (1975).

42) 向井 滋, 若松貴英, 一伊達 稔, 朴 賛勲: 捕収剤として

Powder Property Concerning Wet Mud-grinding Engineering of Viscous Soil Containing Humus and its Absorption Property of Cations

KUSAKA Eishi*, TSUKAKOSHI Shiori, MIURA Kazuhiko,
TSUJIMOTO Hiroshi, and KAWANO Maiko

● **Summary** ● Organic matters in viscous soil are a problem in volume reduction of decontamination soil caused by the accident of Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant. To investigate powder property concerning wet mud-grinding engineering of viscous soil containing humus and its absorption property, we selected Kuroboku soil as a sample of viscous soil containing much humus and clay in order to investigate effective treatment measurements for the viscous soil. We confirmed that Kuroboku soil has aggregate structure forming Al (Fe)-humus aggregate (clay-humus aggregate) and three kinds of soil in Fukushima has similar structure, through SEM observation and particle-size distribution analysis. To reduce elution of humus in alkaline solution by combining with cation, we added Ca, Al, Mg dodecylammonium (DAC) and hexadecyltrimethylammonium (HTAC) to Kuroboku soil suspension. In the solution including Ca and HTAC, elution of humus was reduced in the pH range below 12.8 and in the all pH range investigated. Otherwise, in the solution including Al, Mg, Ca, DAC and HTAC below pH's, below which the species as the form of cation are predominant. Those results revealed that above cations in the alkaline pH solution cannot combine with carboxylic ion of humus and humin in soil elute.

Key Words: kuroboku soil, humus, mud grinding engineering, absorption of cation, Fukushima.

Received July 8, 2019; Accepted December 30, 2019; Recommended by chairpersons in the 7th annual meeting of SRRCE

*Corresponding author: Address: *Grad. Sch. of Energy Sci., Kyoto Univ., Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan*
E-mail: kusaka@energy.kyoto-u.ac.jp;

