

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[†]

←MS ゴシック 18 pt

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

←MS 明朝 10 pt

【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

[†] 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）

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って着々と除染が進められてきた。その一方で1,870~2,800万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ウンド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

1 究において土壤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
2 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、さらには金属イオンを添加したスラリ
3 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。

4 5 2. 方法

6 (1) 試料

7 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
8 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
9 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
10 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
11 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
12 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
13 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
14 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
15 る傾向が認められることも特徴として挙げられる。

16
17
18 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

19
20 (図表は原則として英文で作成すること)

21 22 (2) 主な実験方法

23 a) SEM 観察及び EDX 元素マッピング

24 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
25 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、
26 BあるいはCと表記）に対しても同様の観察を行った。

27 28 b) 粒度分布測定

29 i) レーザー回折・散乱法

30 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
31 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-MS23 併設）により体積基準の粒度分布
32 を測定した。

33 34 ii) 湿式振動篩分け

35 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
36 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

1
2 (途中省略)

3
4
5
6
7 5. 結論

8 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
9 し、吸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
10 れた結果を概略すると次の通りである。

- 11 (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には Si を主成分とする鉱物粒子とアル
12 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
13 とっていることを確認した。
- 14 (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
15 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
16 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。
- 17 (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
18 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
19 土とほぼ同様であることを指摘した。
- 20 (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。
21 一方、Al、Mg、またpH 13以上の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
22 ンが水酸化物沈殿やテトラヒドロキソ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
23 溶出を抑制できないことを指摘した。
- 24 (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
25 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
26 ~15倍という高い吸着量を示すこと、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
27 に吸着する可能性を考察した。
- 28 (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
29 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
30 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
31 においても単分子飽和吸着量の280倍という高い吸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
32 た。

33
34 文 献

- 35 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.
36 Sanada: Detailed source term estimation of the atmospheric release for the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station
37 accident by coupling simulations of an atmospheric dispersion model with an improved deposition scheme and oceanic
38 dispersion model. *Atmos. Chem. Phys.*, **15**, 1029-1070 (2015).
- 39 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).
- 40 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**,
41 108-118, (2013).
- 42 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
43 シウムの除去・回収. *生産研究*, **66**, 403-409 (2014).
- 44 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,
45 (<https://fukushima.jaea.go.jp/fukushima/result/pdf/pdf01/5.pdf>) 最終アクセス: 2019年12月.

- 1 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
2 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).
- 3 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
4 るセシウム除去. 粘土科学, **52**, 71-73 (2013).
- 5 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).
- 6 9) 減容技術の現状と課題について 環境省 HP
7 (http://josen.env.go.jp/chukanchozou/facility/effort/investigative_commission/pdf/proceedings_150721_05_02.pdf)
8 最終アクセス: 2019年12月.
- 9 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
10 (<http://www.jesconet.co.jp/interim/information/PDF/h28-rep.pdf>) 2018年3月閲覧.
- 11 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 12) Edward Tipping: Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with
13 Humic Substances. *Aquat. Geochem.*, **4**, 3-47, (1998).
- 14 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).
- 15 14) Ashok K. Pandey, Shri Dhar Pandey, Virendra Misra: Stability Constants of Metal-Humic Acid Complexes and Its Role in
16 Environmental Detoxification. *Ecotox. Environ. Safe.*, **47**, 195-200 (2000).
- 17 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
18 成能評価, 原子力バックエンド研究, **17**, 31 (2010).
- 19 16) 古澤邦夫: ゼータ電位の測定, ぶんせき, (5), 247-254 (2004).
- 20 17) Asano and Wagai: Evidence of aggregate hierarchy at micro to submicron scales in an allophanic Andisol. *Geoderma*, **216**,
21 62-74 (2014).
- 22 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
23 (1991).
- 24 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).
- 25 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).
- 26 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).
- 27 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**,
28 36-54 (1980).
- 29 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).
- 30 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).
- 31 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**,
32 1017-1024, (1988).
- 33 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
34 (2006).
- 35 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).
- 36 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).
- 37 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.
38 *Chem. Geol.*, **168**, 239-253 (2000).
- 39 30) Tipping, E. and Hurley, M. A.: A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**,
40 3627-3641 (1992).
- 41 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
42 (1971).
- 43 32) E.Tipping and M.Ohnstad: Aggregation of aquatic humic substances. *Chem. Geol.*, **44**, 349-357 (1984).
- 44 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.
45 *Journal of MMIJ*, **124**, 513-518 (2008).
- 46 34) 大宮司啓文: 多孔体内部の吸着現象. 伝熱, **45**, 14-20 (2006).
- 47 35) 近沢正敏, 武井孝: 吸着と毛管凝縮. 表面科学, **14**, 526-532 (1993).

- 1 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).
- 2 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
3 係数予測モデル. *土木学会論文集*, **2003** (725), 131-142 (2003).
- 4 38) 河添 邦太郎: 吸着における物質移動. *化学工学*, **29**, 404-409 (1965).
- 5 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.
6 *YAKUGAKU ZASSHI*, **93**, 460-470 (1973).
- 7 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
8 に伴う透水性変化. *農業農村工学会論文集*, **76** (6), 485-491 (2008).
- 9 41) S. Takeda, S. Usui: Adsorption of Dodecylammonium Ion on Quartz in Relation to its Flotation. *Colloids Surf.*, **23**, 15-28
10 (1987).
- 11 42) 向井滋, 若松貴英, 一伊達稔, 朴賛勲 : 捕収剤として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
12 礎的研究. *日本鉱業会誌*, **91**, 125-129 (1975).
- 13
- 14

1 Powder Property Concerning Wet Mud-grinding Engineering of Viscous Soil Containing ←Arial 11 pt
2 Humus and its Absorption Property of Cations

3
4 KUSAKA Eishi*, TSUKAKOSHI Shiori, MIURA Kazuhiko, TSUJIMOTO Hiroshi, and KAWANO Maiko

5 (日本人の名前のローマ字表記は [姓 名] の順です)

↑
6 Times New Roman 10 pt
↓

7 Summary

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

20
21 Key Words: kuroboku soil, humus, mud grinding engineering, absorption of cation, Fukushima.

22
23 *Corresponding author: Address: Grad. Sch. of Energy Sci., Kyoto Univ., *Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto*
24 *606-8501, Japan*

25 E-mail: kusaka@energy.kyoto-u.ac.jp

勤務先 (所属) 名は非イタリックで、
住所はイタリックで表示

↑
26 責任著者以外の著者の勤務先や住所などは記載しない