

アルカリ材造粒物を利用したヘドロの資源化 に関する研究

広島大学大学院工学研究院 准教授 日比野忠史

概要：

震災ガレキに含まれる多量の有機泥（ガレキ泥）を安全に使用するための手法を確立した。ガレキ泥には動物性とと考えられる微細有機物が含まれており、分解に伴うガスの発生が懸念される。微細有機物はシルト・粘土粒子に付着し易いため、ガレキ泥には微細有機物が高密度に付着した数 10 μm の有機泥として含有されている。有機物は燃焼温度の低い不安定な有機物と燃焼温度の高い腐植性有機物に分けることができる。本研究ではこの燃焼特性を利用してガス発生リスクの高いガレキ泥の特定方法を提案するとともに、ガスの発生を抑制できるアルカリ剤造粒物の利用法について示した。

キーワード：石炭灰造粒物、堆積汚泥、微生物燃料電池、ヘドロ浄化

1. はじめに

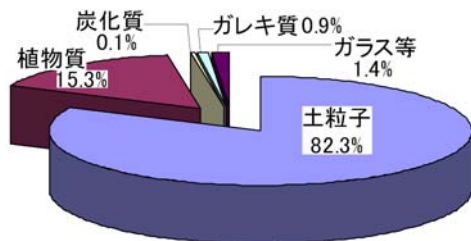
東北地方太平洋沖地震により津波被害を受けた沿岸域に津波により運ばれた海底有機泥等（津波泥）が堆積した。被災地から撤去されたガレキには砂泥とともに津波泥が多量に含まれている。大型のコンクリート塊等を取り除いた後の残土であるガレキ泥には土粒子以外に、分離困難な数 mm～数 cm の木くず等の混入物、さらにシルト・粘土に付着し易い微細有機物が含まれており、一般的に扱われている砂泥材料とは有機物特性が異なっている。微細有機物を含む軟弱泥の改良における既存の技術としてセメント系等の固化材が使用されることがあるが、ガレキ泥は海水や微細有機物を多量に含有するために、改良強度にばらつきが多く、持続的な強度発揮も難しい状況にある。さらに、ガレキ泥は下水設備や水産加工場の被災の影響を受けており、有機物の分解時には硫化水素・アンモニア等のガス発生問題を含んでいる。

感潮域河岸の堆積有機泥の改質法として、粒径 1cm 以下のアルカリ剤である石炭灰造粒物の混合法が実用化されている¹⁾。石炭灰造粒物の混合方法は多量の水を含み地盤の強度を低下させる原因である微細有機物の改質（不安定な有機物²⁾の固定化）を有機物からの脱水（造粒物による吸水）と酸化によって行なうも

のである。造粒物の混合により有機泥の土構造物への転用効果が確認され、親水性河岸の構築事業に用いられている。石炭灰造粒物を用いた有機汚泥の改良は、「悪臭抑制」、「有機泥物性改質」を特徴とする固化材改良に無い新たな技術である。なお、施工機械については、従来の固化材改良に使用しているものが十分活用可能であることから、施工性に対する制約が無いのも特徴である。斉藤ら³⁾は、石炭灰造粒物を混合したガレキ泥を地盤材料として用いた時の増強度効果を検証しており、石炭灰造粒物の添加・混合による臭気レベルの大幅な低減、改質効果による締固め性能（高いコーン指数）の向上の他、養生後のほぐし・再成型（再転圧）によるコーン指数の低下がないことを示している。

本研究ではガレキ泥の特性である不安定な有機物の分解特性を明らかにして、ガレキ泥の地盤材料への転換上問題となる不安定な有機物の分解時のガス発生対策を示す。具体的にはガレキ泥に含まれる不安定な有機物の含有量を推定する手法を提案し、有機物の分解によって発生するガス量を特定する。さらに、ガレキ泥の有機物の分解を克服するための石炭灰造粒物の配合法と有機物の固定機構について記述する。

2. ガレキ泥の有機物特性



(a) 名取泥 (1~2mm) に含まれる材料の組成 (重量比)



(b) ガレキ泥原泥 300g に含まれている木くず等

図-1 ガレキ泥に含まれる材料の特性

(1) 用いたガレキ泥試料

津波泥が堆積した宮城県仙台地区と名取地区に集積されたガレキから分別されたガレキ泥 (仙台泥, 名取泥) を採取した。採取したガレキ泥は現地海岸堤防に用いられる地盤材料であり, 被災地にガレキとともに堆積した海底泥を含む有機泥である。材料として用いられるガレキ泥は震災ガレキからコンクリートガラや木材等の大型ガレキを取り除いた後, 約 1cm の現場フルイを通過したものである。本論文では材料として用いられる現場フルイを通過した状態のガレキ泥を原泥として扱う。図-1 には室内で原泥をフルイ分けた(a)1~2mm 粒径成分の名取泥の組成と(b)仙台泥, 名取泥原泥に含まれる粒形の大きい (9.2mm フルイに残留した) 混合物を示した。ガレキ泥には土粒子の他に多くの物質が含まれており 1cm の現場フルイを通過するガレキ泥には木材質や特定不可能な可燃性物質が多量に含まれている。

図-2 には被災地域で採取された種々のガレキ泥に含まれる 0.42mm 以下の粒度成分に対する塑性図, 図-3 にはガレキ泥原泥に対する細粒含有率 (FC ; 74 μ m 以下) ~IL 関係が示されている。塑性図は土質材料に含まれる細粒分の土盤材料としての適合性を判断するものであるが, 液性限界 LL が 50% 以下の土質材料では膨張性が高く, 強度に問題が生じる可能性が高い。

図-3 中には生物の多様性の高い場および未処理下水の放流場に堆積する有機泥の FC~IL 関係を点線と実線で示している。微細有機物はシルト・粘土との付着が強いことから, FC~IL 関係から対象土に含まれる微細有機物量を簡易的に推定できる。図-2 から対象とした仙台泥 A と名取泥の膨張性が高く安定性が低いことが推定される。さらに, 図-3 から IL の小さいガレキ泥であっても細粒分に含まれる有機物量が高く, これ

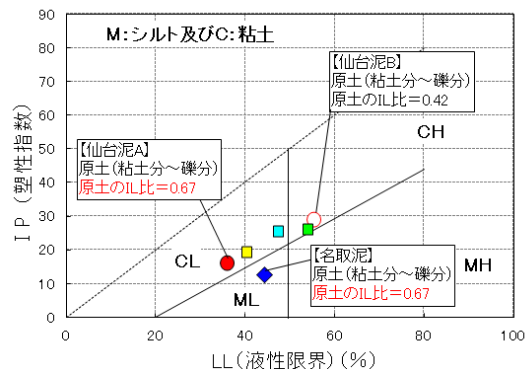


図-2 0.42mm 以下にふるい分けしたガレキ泥の塑性図

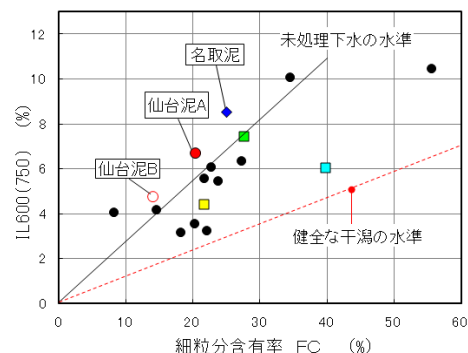


図-3 ガレキ泥の細粒物含有率と強熱減量との関係 (シルト粘土分に含まれる有機物量)

まで著者らが扱ってきた未処理下水起源とする不安定な有機物を多量に含む沿岸域に還元的な状態で堆積する有機泥と同じ水準に達する有機泥が多いことがわかる。

(2) ガレキ泥に含まれる有機物の存在形態とその評価法

既存の研究では有機泥を構成する有機物は不安定な有機物と比較的安定な有機物である腐植性有機物に区分している²⁾。堆積状態にある有機物は, 嫌気分解されてその分子構造を小さくしつつ, 最終的には無機化 (CO_2) していく。不安定な有機物の分解過程では, 全ての加水分解過程で毒性の強い硫化水素 (H_2S) 等の還元物質 (ODU) とアンモニア (NH_4) が生成される⁴⁾。二酸化炭素, 硫化水素やメタンガスの発生は, 構造物の強度低下につながるため, 不安定な有機物を含むガレキ泥の使用時には有機物の分解に伴うガス発生等の化学的特性を理解して対策をとることが必要である。

脂肪酸, ペプチド, セルロース等の不安定な有機物は 250-350 $^{\circ}\text{C}$ で最も燃焼し, その後, 腐植性有機物であるフルボ酸が 370-390 $^{\circ}\text{C}$ で, フルボ酸よりも耐熱性が高いフミン酸が 530-540 $^{\circ}\text{C}$ で最も燃焼する²⁾。この特性を利用すれば, 低い温度で燃焼する不安定な有機物量と高い温度で燃焼する分解困難な有機物量に大別することが可能である。本研究では不安定な有機物量の

表-1 ガス発生試験の実験ケースと条件

35℃(恒温)	実験ケース			土量		初期ガス(N ₂)量
実験	津波堆積土	消化汚泥	石炭灰造粒物	g(湿)	g(乾)	mL
Case 1-1	仙台	○	○	85	70.3	62
Case 1-2		×	×			60
Case 1-3		×	○			52
Case 1-4		×	×			70
Case 1-5	名取	○	○	72.8	55.2	56
Case 1-6		×	×			66
Case 1-7		×	○			46
Case 1-8		×	×			76
Case 2-1	仙台	○	○(水)	85	70.3	65
Case 2-2		×	○(水)			57
Case 2-3	名取	○	○(水)	72.8	55.2	68
Case 2-4		×	○(水)			57

推定量として IL300 (300℃での燃焼量) を用いる。分解時にガス発生量の多い不安定な有機物の含有量の測定には高額な分析を必要とするが、高温で燃焼される有機物量 (IL600(750) ; 600℃ or 750℃での燃焼量) に対する低温で燃焼される有機物の特定と IL 比 (IL300/IL600(750)) を測定する方法⁴⁾は大量のガレキ泥の有機特性と判定する手段として実用性が高い。なお、現場での状況に合わせて有機物量として IL600 (600℃での燃焼量) または IL750 (750℃での燃焼) を用いているが、炭酸カルシウムを多く含む海底泥では IL600 を用いることが望ましい。

未処理下水が堆積した分解し易い不安定な (易分解性) 有機物を多く含む福山内港の堆積泥 (福山泥) の IL 比は、0.5~0.6 の高い値を示しており、不安定な有機物を 50%以上含んでいる。ちなみに、広島湾奥海域において一次生産起源の有機物が卓越する海域 (呉泥) での海底堆積泥や、有機物の分解が進んだ堆積泥においては IL 比は 0.3 程度の値をとる。ガスが多量に発生する堆積泥では、IL 比が 0.5 を超える水準にあるため (図-5)、本研究では IL 比=0.5 を判断基準とした。

3. ガレキ泥の有機物特性把握試験

(1) 石炭灰造粒物による不安定な有機物の固定化手法

不安定な有機物の固定化手法として石炭灰造粒物を有機泥に混合する手法¹⁾を採用した。不安定な有機物の固定は燃焼試験とガス発生試験により評価した。両試験によりガレキ泥の特性を把握するとともに、石炭灰造粒物を不安定な有機物に混合することにより得られる効果を実験的に明らかにした。

石炭灰造粒物の混合量と効果の関係は全有機物に含まれる不安定な有機物の量 (IL300) を基準として混合量を変化させて算定した。原泥の使用量を x (kg)、細粒分含有率を FC (%), IL 比を r とすると石炭灰造粒物の混合量は、混合係数 α を考慮して(1)式により求めた。燃焼試験では混合量を変化させて最適な α 値を決定した。

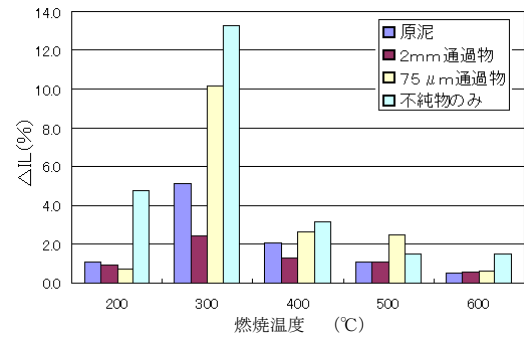


図-4 名取泥の燃焼温度別 IL の分布

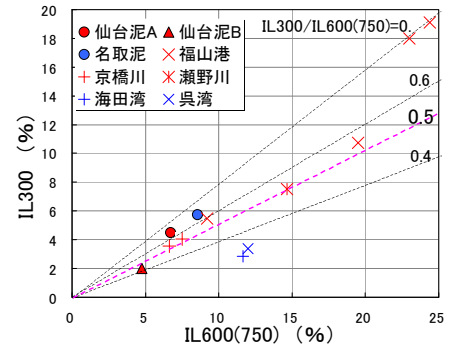


図-5 2mm 以下のガレキ泥の強熱減量特性 (×, + は広島湾奥海域の海底泥)

$$x \times \frac{FC}{100} \times r \times \alpha \quad (1)$$

(2) 不安定な有機物量の推定とガス発生量の測定

(a) 燃焼試験 (石炭灰造粒物の混合量決定)

燃焼試験は 110℃で炉乾燥した試料を燃焼温度を 300℃, および 600℃に保ったマッフル炉で 4 時間燃焼させ、その減少重量を測定した。本試験ではガレキ泥および下水起源の堆積泥 (福山泥) を試料として用いた。ガレキ泥から微細有機泥を多量に確保することが困難であるため細粒有機泥により構成される福山泥を用いた。福山泥は石炭灰造粒物による不安定な有機物の固定機構を把握するための試料とした。石炭灰造粒物によって固定された不安定な有機物量においても全体の有機物量 IL600 に対する IL300 の比の変化によって評価した。

(b) ガス発生試験

仙台泥, 名取泥とも原泥には 1cm 以上の粒径のガレキが混入していることから、原泥を 9.5mm フレイでふったものを試料として用いた。表-1 に実験ケースと条件を示した。実験に用いたガレキ泥の燃焼特性 (IL600, IL300) は図-5 中に示している。現地での石炭灰造粒物の混合割合 (α 値) は燃焼試験結果に基づいて決定した。仙台泥は湿潤重量 72.8g, 名取泥は湿潤重量 85.0g に対して石炭灰造粒物を混合し、試料を作成した。試

料に窒素パージ(溶存空気を全て窒素に置換)した Elix water (純水) を 10 mL 加えた。加水後試料をバイアル瓶に入れ窒素パージ後に密栓し嫌気状態にして、35℃の恒温状態で 2 週間静置した。造粒物の混合はガレキ泥と混合後に Elix water を抽入したケース 1 と造粒物に Elix water を抽入後にガレキ泥を投入したケース 2 を行なった(表-1)。各々のケースでガス発生を促進させるためメタン発酵細菌等から成る消化汚泥(5mL)を混合する試験も同時に行なった。ガス発生量の測定は 35℃で 2 週間静置後の試料に対して行なった。ガス量測定後ガスをバイアル瓶内に戻し 1mL のガスをサンプリングし、ガスクロマトグラフィーを用いて気体中の二酸化炭素およびメタンガス濃度の測定を行った。

(3) 燃焼試験によって不安定な有機物量の推定

(a) ガレキ泥の燃焼特性

仙台泥では砂成分の混合率の異なる A, B の 2 種類のガレキ泥を用いた。IL 比 (IL300/IL750) は粘性土系の仙台泥 A では 0.67, 砂質土系の仙台泥 B では 0.42 である。IL 比が 0.42 である仙台泥 B では塑性図においても安全側に位置しており、有機物対策は不要と考えられる。これに対し、IL 比が 0.67 の仙台泥 A で膨張性が高い結果が得られている。同様に、IL 比 0.67 の名取泥においても膨張性が高い結果が得られている。ただし、名取泥には木片等の他、特定困難な混入物の量が大きく、IL 比の変動量が大きく現れている。図-4 に名取泥を粒度別、有機泥以外(混入物)のみに分けて行なった燃焼試験結果が示されている。74 μ m 通過泥では IL300 が 10%を越えており(IL 比に 0.66)、細粒分に易分解性の有機物が 6 割以上含まれていること、2mm 通過泥では IL 比、IL600 値が低下する傾向にあり、74 μ m ~2mm に無機物の混入量が多いことがわかる。図-5 に種々のガレキ泥の IL600~IL300 関係を示した。サンプリングしたガレキ泥は IL 比 0.5 を越える水準にある。

(b) 石炭灰造粒物混合量の決定

図-6 に名取泥、福山泥、京橋泥(下水の影響を受ける河岸堆積泥)に対する石炭灰造粒物の混合係数 α' と IL 値を示した。 α' は各有機泥に対する混合量であり、 α' 値は有機泥の含水状態によって異なる。名取原泥、2mm 以下に調整した試料とも木くず等の混入物が多いため、IL 比のバラツキが大きく、 α を特定することが困難である。このため本研究では不安定な有機物の含有量が 50%を越える福山泥と京橋泥を対象として混合量を決定した後、ガレキ泥への適用を検討した。

図-7 には含水比が 500%である福山泥を用いて、混合

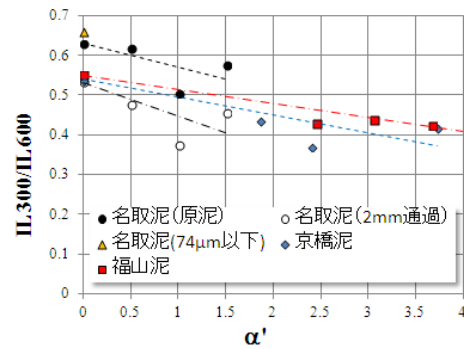
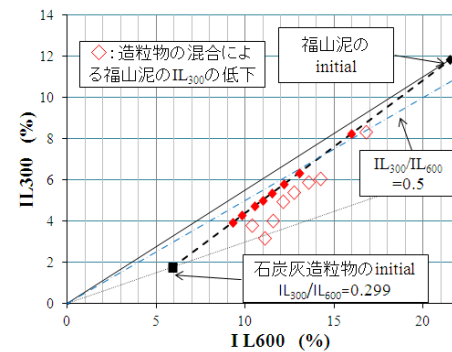
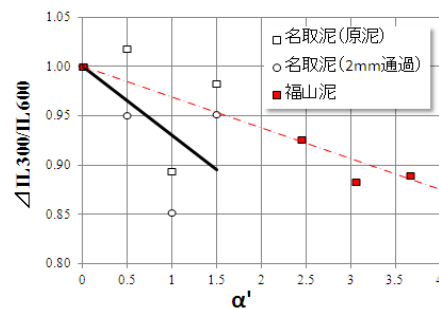


図-6 石炭灰造粒物の混合による IL300 の低下



(a) 未処理下水起源である福山泥の燃焼試験



(b) Δ IL 比の低下量に対する混合係数の決定

図-7 石炭灰造粒物混合割合 $k\alpha$ と混合土の IL 比の関係

(名取泥; 含水比 25%, 福山泥; 含水比 500%)

量 (α') を 1~6.48 まで変化させた時の IL600 に対する IL300 の関係を示した。 k は含水比 ω %の対象泥に対する補正係数であり、平均含水比の異なる福山泥、京橋泥の燃焼試験(図-6)から(2)式が決定された。図-7(a)には◆と破線で有機泥と石炭灰造粒物が独立に燃焼した時の燃焼量の和、◇で混合試料の燃焼量を示している。◇は破線よりも下にプロットされており、有機泥に石炭灰造粒物を混合することにより IL300 が低下していることが確認できる。 α に対する IL300 の低下量は(3)式で求められる。図-7(b)には福山泥(実験値)および名取泥(推定値)での混合係数 α' に対する Δ (IL300/IL600)の低下量を示している。福山泥の実験値は図(a)に示した結果を書き換えており、名取泥の推定値(実線)は(3)式により求めている。福山泥では Δ IL300 量を 1 割固定するためには $\alpha'=3.1$ が必要となるが、(3)式においてガレキ泥の α' を基準値 α に置き換え

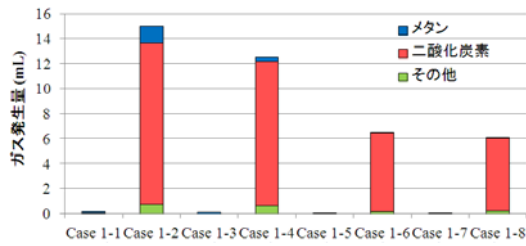


図-8 ガレキ泥からのガス発生量と種類 (2週間後、生データ)

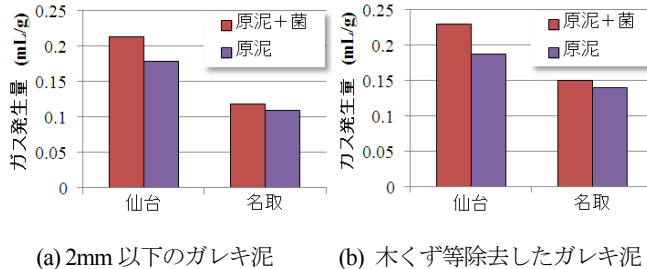


図-9 乾燥ガレキ泥 1g 当りのガス発生量 (mL/g)

ると、基準となるガレキ泥 (含水比 25%) では α は 1.45 (太実線) として求められる。図(b)に示した名取泥の推定線は概ねガレキ屑を含む 2mm 通過泥の実験値の傾向を表しており、本推定法が妥当と判断できる。

$$k = 0.3\omega / 100 + 0.9 \quad (2)$$

$$\Delta \frac{IL300}{IL600} = 0.07\alpha' / k = 0.07\alpha \quad (3)$$

(4) ガレキ泥からのガス発生量

細粒分含有率 21%, IL 比 0.57 である名取泥では IL 比を 0.07 下げるために必要な石炭灰造粒物の混合量は燃焼試験から $\alpha=1.0$ となる。(1)式により重量換算して求めると原泥の 12%の重量となる。図-8 に乾燥重量；仙台泥 70.3g, 名取泥 55.2g からのガス発生量, 図-9 にガレキ泥 1g (乾燥重量) あたりのガス発生量について示している。図-8 からガレキ泥からガスが発生していること、消化汚泥を加えたケースはより多くガスが発生しており、静置期間が延びることにより更なるガスが発生すること、石炭灰造粒物の混合によりガスの発生はないことがわかる。本試験からガレキ泥にはガスの発生する有機物が含まれていること、また石炭灰造粒物にはガスの発生を抑制する効果があることが明らかになった。図-9(a)からガレキ泥 1g あたり仙台泥では 0.2mL, 名取泥では 0.1mL を越えるガスが発生していることがわかる。仙台泥と名取泥のガス発生量に 2 倍程度の差があるのは仙台泥と名取泥ではガレキ泥に混入している木くず等の量が大きく異なることが一因と考えられる。本実験期間 (2 週間) では木くず等からガス発生が行われたとは考え難いため、木くず、小石等の量を除いた土の重さに対するガスの発生量は

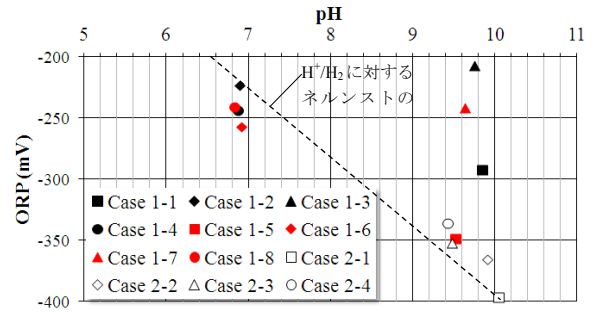


図-10 ガス発生実験後のガレキ泥の pH~ORP 関係

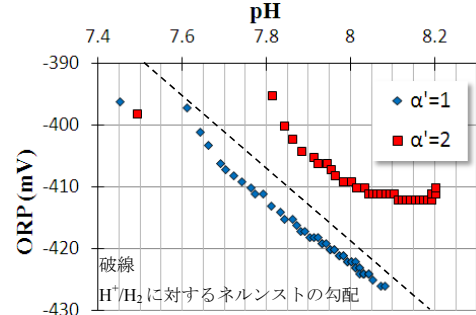


図-11 石炭灰造粒物の混合による pH~ORP 関係の変化 (福山泥, 混合後から 1 時間の変化, 1 分毎)

仙台泥では 0.23mL/g, 名取泥では 0.15mL/g となる (図-9(b)).

4. 不安定な有機物の固定機構

(1) 石炭灰造粒物の混合と酸化還元状態 (pH~ORP 関係)

図-10 にガス発生実験後のガレキ泥に含まれる溶解態の酸化還元状態 (pH~ORP 関係) を示した。図中の破線は電極を用いる場合の測定上の性質である H^+ / H_2 に対するネルンストの勾配を示している。いずれのケースでも石炭灰造粒物の混合により pH は 9~10 に上昇している。ガレキ泥と造粒物を混合したケース 1 では ORP が上昇しているのに対し、消化汚泥を混合したケース 1 と造粒物を水に投入した後にガレキ泥と混合したケース 2 で ORP が低下している。

図-11 に石炭灰造粒物の混合量 $\alpha=1, 2$ に対して混合後から 1 時間の pH~ORP 関係の変化を示した。試験に用いた有機泥は福山泥である。石炭灰造粒物の混合によりガス発生試験結果と同様に pH の上昇がある。pH が高くなるのは造粒物から溶出した酸化物 (例えば CaO) が加水分解され OH^- が生成されるためである。石炭灰造粒物の効果が小さい ($\alpha=1$) の時には ORP の低下があり、ガス発生試験でのケース 2 と同様の変化が現れている。 $\alpha=1$ での ORP の低下は図-10, 図-11 中の破線の変化に沿っており、造粒物の混合による ORP の低下現象ではないことがわかる。これに対し、 α が 2 の時には ORP の低下が小さく、10 分後には低下していない。pH のみが増し ORP が低下しないの

表-2 造粒物周辺で起こる化学反応式の例

Eq1	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
Eq2	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$
Eq3	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{S}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$
Eq4	$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} \downarrow + \text{H}^+$ $2\text{FeS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{FeS}_2 \downarrow + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2(\text{gas})$
Eq5	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4$

は、鉄と硫黄の還元反応から判断すると、石炭灰造粒物の混合により還元反応が起こり難い（還元物質の低下）場に変化していること、すなわち造粒物が Ca, Fe, Mn 等からなる酸化物を徐々に溶出し、酸化物が還元物質（ODU;電子供与体）から電子を奪い易い場が形成されていると考えられる。

(2) 還元状態下での酸化反応の促進効果

ガス発生試験ではガス増分の9割以上がCO₂であった。CO₂は有機物の最終的な無機化によって発生するガスであることから有機物の分解過程で硫化水素が発生していることが推定できる。発生した硫化水素はFe等と結合あるいはHS⁻として溶存していると考えられるが、今回の試験では溶液中のHS⁻等は測定しなかった。

表-2に石炭灰造粒物が混合された土壌内で起こる化学反応式を示した。有機物が嫌気分解する時にODUが生成される（主に鉄、マンガンの還元）。強い還元場では硫酸還元菌が硫酸を還元しODUとして硫化水素が生成される（Eq.1）。硫化還元菌等の嫌気性細菌はアルカリ場では活動が弱くなることが知られている。石炭灰造粒物の混合によりpHが9を越えると嫌気性細菌の活動が弱くなることで有機物の分解（ODUの生成）が抑制されるとORPの低下が抑えられる。ただし、pHは微生物の数1000倍のスケールで測定される値であることから、全泥内での嫌気性細菌の活動が停止したわけではない。また、石炭灰造粒物は酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄など硫化水素を除去する機能を持つ酸化物を溶出させることによりODUがTEA（電子授受体）に変わる。例えば硫化水素を固定する（Eq.3とEq.4）。以上のように造粒物層内では、酸素を消費するODUを低下することでORPを上昇させている。

(3) 有機物の固定機構

石炭灰造粒物は、吸水により有機物を造粒物に固着

させ、不安定な有機物が燃焼（分解）し難い状態に変えると同時に、酸化物が溶出して還元ポテンシャルを低下（高pH、高ORP状態）させ、ガレキに含まれる有機物の分解を抑制する働きを有している。分解に伴うガスの発生は酸化物の溶出によるpHの増加によって制限することができるが、造粒物が有機泥を固着させることにより、その効果を増大している。

5. おわりに

- (1) ILの小さいガレキ泥であっても細粒分に含まれる有機物量が高く、多くのガレキ泥は未処理下水を起源とするような不安定な有機物を多量に含む沿岸域に還元的な状態で堆積する有機泥と同じ水準にある。
- (2) 微細有機物の固定に必要な石炭灰造粒物の混合量は含水比補正をすることにより一定のαを用いることができる。ガレキ泥でのIL比を1低下させるには造粒物の混合量（α=1.4）を基準として重量換算すると、名取泥では原泥の約10%重量の混合により不安定な有機物の固定が可能となる。
- (3) ガレキ泥にはガスの発生する有機物が多く含まれており、仙台泥ではガレキ泥1gあたり0.2mL、名取泥では0.1mLを越えるガスが発生している。石炭灰造粒物の混合（重量比10%）によりガスの発生を抑制することができる。
- (4) 造粒物からの酸化物の溶出により、ガレキ泥内での有機物の分解が抑制される。さらに、石炭灰造粒物に有機物が固着することにより、有機物が固定され、効果が増大する。

参考文献

- 1) 藤原哲宏・西浦大貴・日比野忠史・吉岡一郎：河口堆積へドロと石炭灰から造る地盤改良材の物理特性，土木学会論文集 B3（海洋開発）VO1.66, pp.105-110, 2010.
- 2) Cuypers, C., Grotenhuis, T., Nierop, K.G.J, Franco, E.M., Jager, A.D. and Rulkens, W.: Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter, *Chemosphere*, Vol.48, pp.919-931, 2002.
- 3) 斉藤 直，宮國幸介，樋野和俊，平岡順次，日比野忠史：石炭灰造粒物による津波堆積へドロの再資源化，土木学会論文集 B3（海洋開発），Vol.68（No.2），CD，2012.
- 4) 福井勝吾，中岡孝行，中下慎也，日比野忠史：有機物の分解過程を考慮した河口域に堆積する有機泥の性状に関する考察，土木学会論文集 B1（水工学），Vol.69, NO4, pp. I_417- I_422, 2013.