

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 科学研究費助成事業

## 研究成果報告書



平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12236

研究課題名(和文)なぜ腐植物質は水処理プロセスの効率を低下させるのか？

研究課題名(英文)Why do humic substances inhibit the efficiency of water treatment process?

研究代表者

山下 祐司(YAMASHITA, Yuji)

筑波大学・生命環境系・助教

研究者番号：30543227

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：カチオン性高分子凝集剤によるコロイド粒子の凝集過程におよぼす腐植物質の影響を明らかにするために、モデル腐植物質としてのアニオン性高分子の有無による高分子吸着層厚さ、表面荷電特性、最適凝集条件下における凝集速度の変化を調べた。その結果、粒子表面に形成された高分子凝集剤の吸着層はアニオン性高分子の添加で著しく収縮すること、最適凝集条件下ではほぼゼロであった電気泳動移動度がアニオン性高分子の添加量増加に伴って増大し、それに合わせて凝集速度が低下することが示された。以上のことから、高分子吸着層の収縮および表面荷電特性の変化がアニオン性高分子による凝集阻害メカニズムの要因であると推察された。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the effect of humic substances on the aggregation process of colloidal particles induced by cationic polymer flocculants, thickness of polymer adsorption layer, surface charge characteristics and aggregation rate in the optimal condition were investigated on the presence or absence of an anionic polymer, which were used as model humic substances. It was shown that the adsorption layer of the polymer flocculant formed on the particle surface remarkably shrank when the anionic polymer was added. It was also found that the electrophoretic mobility, which was almost zero under the optimum aggregation condition, increased with an increase of the added amount of the anionic polymer, and the aggregation rate decreased accordingly. It is inferred that the shrinkage of the polymer adsorption layer and the change of the surface charge characteristics might be factors of the aggregation inhibition mechanism by the anionic polymer.

研究分野：環境工学

キーワード：水処理 凝集効率 カチオン性高分子凝集剤 腐植物質

## 1. 研究開始当初の背景

水処理に関する研究は、世界的な都市化・工業化に伴う生活・農業・工業用水量の増大、およびその利用に伴って発生する排水処理の必要性から、現在最も注目される研究分野の一つである。国内においては、上記の用水供給に加えて、高付加価値製品の製造に欠かせない純水の需要に資するため、高効率の凝集剤探索や高度処理に関する研究が進められている。一方で、プロセス性能を高めても除去しきることが難しい天然有機物、特にフミン酸やフルボ酸と呼ばれる腐植物質が処理プロセスを阻害する要因となっている。この問題の解決には、腐植物質が凝集・沈殿などの処理プロセスの効率を低下させてしまう作用機構の解明が重要である。

研究代表者はこれまでに、「充填層による腐植物質の濾過」や「固体表面への腐植物質の吸着」に関する研究を進めており、腐植物質のコロイド界面化学的特性を考慮した水中での移動現象を取り扱ってきた。一方、連携研究者は独自開発した一粒子追跡技術を用いて、汚濁粒子の凝集効率を特徴付ける主要因子の一つである衝突半径を解析してきた。一粒子追跡技術は、単一コロイド粒子の水中でのブラウン運動を光学顕微鏡で撮影し、その位置座標の時間発展から流体力学的粒子径を決定するものである。高分子凝集剤が吸着すれば、流体力学的半径の増大として検知されるため、凝集剤吸着前後や腐植物質添加前後のコロイド粒子の粒径を比較することで、高分子吸着層厚さの変化を評価できる。したがって、汚濁粒子の凝集効率が腐植物質によって低下してしまう要因を明らかにする実証的根拠を得ることができると考え、本研究提案を着想するに至った。

## 2. 研究の目的

汚濁粒子の凝集効率は、(1) 攪拌強度、(2) 粒子の衝突半径、(3) 粒子の表面荷

電特性に起因する粒子間相互作用で規定される。この中で、高分子凝集剤は(2)と(3)を凝集に有利な条件へ変化させる。すなわち、「粒子表面に高分子吸着層を形成することによる衝突半径の実質的な増大」、および「粒子表面と反対符号の荷電を有する高分子吸着による荷電中和」の2点により凝集効率が増す。本研究では、この2つの現象に腐植物質がどのように関与するのかを明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

腐植物質は動植物遺骸の腐朽過程で生じた分解生成物であり、土壌・水環境中に普遍的に存在する不定形の有機高分子群である。これら腐植物質はベンゼン環や脂肪族鎖などの炭素骨格にカルボキシル基やフェノール性水酸基などの負電荷を有する弱酸官能基が配された化学構造を基本構造とする。そのため、広いサイズ分布を持つ両親媒性高分子群であるとも言える。そこで本項目では、腐植物質のうち、酸不溶アルカリ可溶成分であるフミン酸に着目し、そのサイズ分布、および固体表面吸着時に発現する疎水性を評価した。

次に、汚濁粒子の凝集効率が腐植物質によって低下するメカニズムを解明するために、モデルコロイド粒子として球形単分散のポリスチレンラテックス粒子、カチオン性高分子凝集剤、アニオン性高分子である腐植物質のモデル物質としてポリアクリル酸を用いて、以下の研究をおこなった。

### (1) 高分子吸着層厚さの時間変化

コロイド懸濁液と高分子溶液が混合されると、数秒オーダーで高分子凝集剤がコロイド表面に吸着して高分子吸着層を形成し、その後、数十分オーダーで安定な立体構造に緩和しながら吸着層厚さが減少する。この吸着・緩和過程に対するポリアクリル酸の影響を一粒子計測法によって解析した。

## (2) 表面荷電特性

カチオン性高分子凝集剤が負に帯電したコロイド粒子表面に吸着すると、吸着量の増加にともなって荷電量の減少、荷電中和、符号反転が生じる。この表面荷電特性に対するポリアクリル酸の影響を電気泳動移動度測定によって評価した。

## (3) 凝集速度

水中の濁り成分であるコロイド粒子を除去するには、凝集剤を添加して粒子同士の衝突を促し、自重で沈降するほどの大きさの凝集体を形成させる必要がある。このとき、最適な凝集剤濃度が存在する。本項目では、最適濃度の凝集剤が添加されたコロイド懸濁液に、様々なポリアクリル酸を添加したときの凝集速度の変化を解析し、表面荷電特性の結果と照らし合わせることで、凝集機構におよぼすポリアクリル酸の影響を解析した。

## 4. 研究成果

本研究では、まずフミン酸の移動現象を考える上で重要なサイズ分布を取得した。腐植物質の分析に際して一般的に用いられる pH 緩衝剤である 3-モルホリノプロパンスルホン酸 (MOPS)、2-モルホリノエタンスルホン酸 (MES)、トリスヒドロキシルアミノメタン (Tris) の 3 種類の低分子有機酸がフミン酸のサイズ分布に及ぼす影響を流動場分画法 (FI-FFF) にて評価した。紫外可視分光検出で検知したフミン酸のフラクトグラムから、pH 緩衝剤を含まないフミン酸のサイズ最頻値 (2.0 nm) と比較して、MOPS 添加系のフミン酸のサイズ最頻値はほぼ同様であった。一方、MES 添加系ではフミン酸のサイズ最頻値は減少し (1.5 nm)、Tris 添加系では増加した (2.8 nm)。pH 緩衝剤の種類によってフミン酸のサイズ分布が異なったことは、pH 緩衝剤に用いられている有機酸の荷電特性に起因するものと考えられた。この成果は学術誌 *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol.3, 2015 に掲載された。次に、膜ファウリ

ングなどで問題となる固体表面に吸着したフミン酸の親・疎水性について評価した。繊維状の粘土鉱物であるイモゴライトに濃度の異なるフミン酸を添加して薄膜を作製し、その薄膜に対する水・ホルムアミド・ジヨードメタンの接触角を測定した。さらに、van Oss–Chaudhury–Good 理論に基づいて薄膜の表面自由エネルギーを算出した。その結果、フミン酸の添加量の増大に伴って、固体の表面自由エネルギーが低下することが示された。特に、当初はフミン酸の炭素骨格に由来する疎水性部位の増加が薄膜全体の疎水性に寄与するとの仮説をたてていたが、フミン酸の被覆による鉱物表面の親水性部位の露出割合の減少が結果的に疎水性の増大をもたらしていることが明らかとなった。この成果については現在論文投稿の準備を進めている。

高分子凝集剤によるコロイド粒子の凝集過程におよぼすアニオン性高分子の影響を明らかにするために、アニオン性高分子の有無による高分子吸着層厚さ、表面荷電特性、最適凝集条件下における凝集速度の変化を調べた。

コロイド粒子懸濁液と高分子凝集剤溶液の混合 5 分後、吸着層厚さはおよそ 600 nm と測定された。一方、コロイド粒子-凝集剤混合液に対して、さらにポリアクリル酸を添加した場合、高分子吸着層厚さは 180 nm と測定された。すなわち、ポリアクリル酸が添加されることにより、粒子表面に形成された高分子凝集剤の吸着層は顕著に縮小した。これは、正電荷を有する凝集剤に負電荷を有するポリアクリル酸が相互作用することで電荷が中和され、凝集剤分子の分子内反発力が減少し収縮したためであると推察された。吸着層厚さの減少は衝突半径の減少をもたらすため、アニオン性高分子による凝集阻害メカニズムの一要因であると推定された。

最適凝集条件に調整したコロイド-凝集剤混合液に対して、ポリアクリル酸を 0-0.025 ppm と添加した。その結果、0.005 ppm 以上の領域において凝集速度は単調に減少した。すなわち、アニオン性高分子の存在量が閾値を超えた場合、凝集阻害効果が発現し、その量の増加に比例して凝集速度の阻害効果も増大することが示された。同時におこなった電気泳動移動度（EPM）測定の結果から、最適凝集条件下ではほぼゼロであった EPM 値がポリアクリル酸の添加量増加に伴って、その絶対値が増大することが示された。このことは、凝集剤添加により荷電中和されて静電反発力が除去されていたコロイド粒子間に、再び静電反発力が生じたことを示唆する。静電反発力の増加は粒子同士が接着する際のエネルギー障壁となるため、アニオン性高分子による凝集阻害メカニズムの一要因であると推定された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Y. Yamashita and T. Saito, "Effects of weak organic acids on the size distribution and size-dependent metal binding of humic substances as studied by flow field-flow fractionation", Journal of Environmental Chemical Engineering, 査読有り, vol.3, 2015, pp.3024-3029, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.026>

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 田中脩磨, 山下祐司, 足立泰久, カチオン性有機凝集剤によるコロイド粒子の凝集効率に対するアニオン性高分子の影響, 第 51 回日本水環境学会年会, 熊本大学(熊本県熊本市), 2017 年 3 月 15 日
2. 梅本陽平, 山下祐司, 足立泰久, イモゴライト-フミン酸複合体の表面自由エネルギーの解析および疎水性発現のメカ

ニズム, 名城大学(愛知県名古屋市), 2017 年 3 月 14 日

3. Y. Umemoto, Y. Adachi, Y. Yamashita, Surface charge property of synthetic imogolite-humic acids complex and wettability of the thin layer, 18th international conference of international humic substances society, Kanazawa Bunka Hall, Kanazawa, Ishikawa, Japan, Sep. 12, 2016
4. Y. Yamashita and Y. Adachi, Transport behavior of humic acids in porous media—effects of pH, electrolyte concentration and cation valency, 18th international conference of international humic substances society, Kanazawa Bunka Hall, Kanazawa, Ishikawa, Japan, Sep. 12, 2016

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

山下 祐司 (YAMASHITA, Yuji)  
筑波大学・生命環境系・助教  
研究者番号: 30543227

### (2)研究分担者 なし

### (3)連携研究者

足立 泰久 (ADACHI, Yasuhisa)  
筑波大学・生命環境系・教授  
研究者番号: 70192466

### (4)研究協力者 なし