

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2014

課題番号：22248025

研究課題名(和文) 農業および水環境におけるコロイド界面現象の工学的体系化

研究課題名(英文) Engineering science of colloid and interface phenomena in the domain of agro and aquatic environment

研究代表者

足立 泰久 (ADACHI, Yasuhisa)

筑波大学・生命環境系・教授

研究者番号：70192466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,800,000円

研究成果の概要(和文)：コロイド界面現象は営農における土壌管理、河川や湖沼などの水環境における化学物質の動態、水質の予測、水処理過程において重要な役割を担う物理化学的現象である。本研究では、静水中あるいは流れ場、多孔質体中にあるコロイド粒子を想定し、化学物質の吸着によって生じるコロイド粒子の表面改質、その結果誘発されるコロイド粒子の凝集、さらには凝集したフロックの沈降分離や流動などの一連の素過程とその関連性を主として球状のモデルコロイド粒子を使って工学的視点から体系的に明らかにした。特に凝集剤として用いられる高分子電解質が添加された際の流れ場中のコロイド粒子の挙動を高精度で調べ、そのダイナミクスに多くの知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Colloid and interface phenomena are critical issue in the control of soil condition in agriculture, in the prediction of water quality of river, lake and estuary and in the design of water treatment process. The present investigation was designed to clarify the engineering scheme of colloid and interface science that is useful in the domain of agro and aquatic environment where we usually encounter complicated dynamics in the flow field and porous media. For this purpose, we carried out the systematic study using spherical model colloids realizing simplified system. This approach enabled the analysis of dynamic behavior of adsorption inducing the modification of surfaces properties and flocculation. The obtained information was also useful in the analysis of sedimentation and description of rheological behavior of flocculated material that is partially relevant. One of the most remarkable results was obtained when polyelectrolyte adsorption dynamics is involved.

研究分野：地域環境工学・計画学

キーワード：コロイド粒子 凝集 水質 モデルコロイド 界面動電現象 高分子電解質 吸着 ダイナミクス

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能な発展を担保する循環型社会の形成を実現していく立場から、農業、水環境技術により合理的な視点が求められ、その根拠となる工学体系の整備が求められている。この課題に対し、環境中に存在するコロイド粒子に着目し界面科学に基づくアプローチを行うことは有益であり、その成果は、今後重要な役割を担う可能性を持っている。すなわち、河川、湖沼などの水中や底泥には、大きさが1ミクロン以下の粘土や酸化物、有機物あるいはそれらの複合体さらにはバクテリアやウイルスなどの微生物など、おびただしい量のコロイド粒子が遍在し、窒素や燐、各種ミネラルなどの栄養塩、化学毒性の観点から問題となる残留農薬、PCB、重金属さらには放射性物質やダイオキシン類などを吸着濃縮している。吸着による表面の改質、またそれによって誘発される様々な移動現象の変化は総てコロイド界面科学の対象として扱うことが出来、コロイド粒子の水理学的挙動や場の界面化学的条件が、どのように土壌や水環境中の物質動態に関与しているのかについて、界面科学を取り込んだ枠組みで体系的に明らかにして行くことが求められる。しかし、これまで、コロイド粒子の挙動については、溶存性の物質に比べ理解が進んでいない。研究代表者は過去20年以上にわたりこの点に着目し、モデルコロイド粒子を用いた解析を実施しコロイド界面科学に基づく枠組みが土壌や水環境の様々な技術的問題に共通する視点を提供し、物理的ならびに化学的な変化の影響を考える上で新しい展望を開く可能性あることを明らかにしてきた。

### 2. 研究の目的

本研究は、代表者が長期間にわたり取り組み実績を積み重ねてきたモデルコロイド粒子の凝集と分散に着目した基礎物性論的な研究成果をより一層深化させることと、その成果を中核において農業、水環境分野における基礎から応用に渡る総合展開をはかるスキームを拡げることを目指して立案された。モデルコロイドについては、これまで現象解明の観点より、解析上有利となる理想的条件下での実験を実施して来たが、本研究では環境中のコロイド粒子の挙動に関する無機物と有機物との関係を明らかにする目的で高分子電解質の作用に着目し、海水のような高いイオン強度化、ならびに凝集体を形成する上から最適となる化学的条件での現象解明を重点的に解析することを目的とした。また、界面化学的条件を大きく変化させる界面活性剤さらには環境中の有機物質の挙動に対しても、コロイド界面化学に基づくアプローチが有効であることを実証することをめざした。

### 3. 研究の方法

モデルコロイドを用いた凝集現象の解析は物理化学ならびに水理学の2つの視点からさらに推進し、また応用展開については粘土や腐植物質などの自然界に生成するコロイド粒子の挙動、コロイド促進型輸送、廃棄物などの処理や環境、修復技術と水文学的影響評価の3つの視点からそれぞれ検討できるように、合計5つの小グループを設定し、それぞれを有機的に結びつけながら計画を遂行した。各グループの解析と検討項目は、以下のとおりである。

- (1) 化学物質挙動の物理化学的素過程の解析
- (2) 高分子電解質の関与するモデルコロイド粒子の凝集の動力学
- (3) 環境由来のコロイド粒子の挙動
- (4) コロイド促進型化学物質輸送
- (5) 修復技術・水文的影響評価を踏まえた総合化

### 4. 研究成果

(1) 化学物質挙動の物理化学的素過程の解析  
粘土や酸化物などの無機物質の界面科学的性質は界面活性剤や高分子あるいは高分子電解質の吸着によって大きく変化する。そのため、それらの吸着作用とその影響の評価はコロイド界面科学の中心的課題と見なされ、多くの研究がなされている。本研究では以下の2つの課題について重点的に実験を行い、解析の基本となるデータを取得した。

巨大な粒子表面への有機アニオンの吸着等温線

巨大な荷電粒子は多孔質体を形成した時、高い透水係数を実現するため、その荷電特性など界面科学的性質を明らかにした実験系を構築することは、濾過や地層中などの移動現象の解析のモデルとして重要である。ここでは、まず、正に帯電した巨大なアルミを用いて作成した充填カラム界面動電的性質を、流動電位法を適用して明らかにした(図1)。

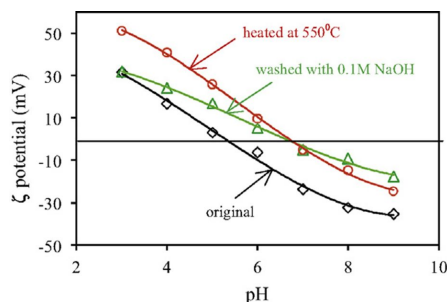


図1 巨大なアルミナ粒子(直径 300 μm)のゼータ電位

一方、粒子担体に対する界面活性剤 SDS、色素分子 NC、高分子電解質 PSS の有機アニオン分子の吸着特性をバッチ実験、水素イオンクロマトグラフィー法、FTIR などの分析手法を適用し解析した。その結果、界面活性剤に対する2段階吸着モデルの有効性、吸着におけるプロトンの関与などの情報を得ること

に成功した ( 図 2 )。

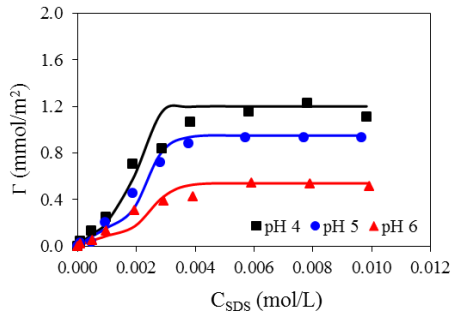


図 2. 巨大な アルミナ粒子 ( 直径 300  $\mu\text{m}$  ) に対する界面活性剤 ( SDS ) の吸着等温線。実線は 2 段階吸着モデルに基づく予測値

#### 吸着時の高分子電解質の形態変化

高分子電解質はコロイド粒子に吸着し、その表面化学的性質を大きく変化させる。特に凝集現象については、吸着した高分子の吸着形態とその変化の過程が重要であることが予測されているにも関わらず、その実態は殆ど明らかにされていない。本研究では、先行研究によって我々のグループで独自に開発された単一粒子追跡法によるブラウン運動の軌跡の解析手法を高分子電解質を被覆した粒子に対して適用し、拡散に現れる流体力学的物性を評価した ( 図 3 )。

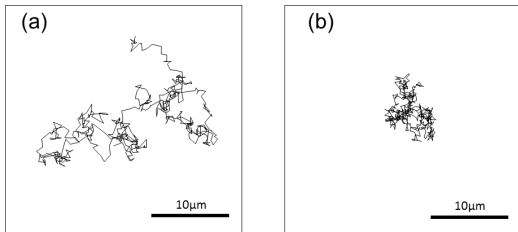


図 3. 単一粒子追跡法によるブラウン運動の軌跡。( a ) 直径 0.804  $\mu\text{m}$  の PSL 粒子 ( 非吸着時 )、( b ) ( a ) の粒子に分子量 490 万グラム/mol のカチオン性高分子電解質を加え、添加した直後の軌跡

実験の結果、粒子表面に吸着した高分子電解質層は吸着初期に溶存状態に匹敵する厚さを示すものの、その値が数時間を経て減衰し、検出限界より薄くなることが明らかになった ( 図 4 ( a ) )。一方、同じ過程を電気泳動移動度でモニターした結果では、殆ど変化は見られないことが示された ( 図 4 ( b ) )。

吸着初期の厚さは凝集速度で求められる衝突半径の増加とオーダー的に一致することから、高分子電解質の吸着層は、流体力学的な機能を担う粒子面から突き出した部分と界面動電的役割を担う粒子表面近傍の部分から構成されていることが明らかになった。

#### (2) 高分子電解質の関与するモデルコロイド粒子の凝集の動力学

高いイオン強度下での架橋形成  
高分子電解質の溶依存状態ならびに吸着

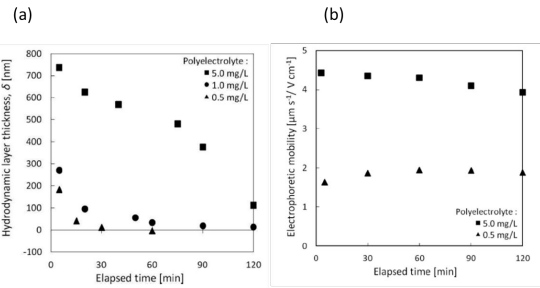


図 4 ( a ) コロイド粒子に吸着した高分子電解質の吸着層厚の緩和過程。( b ) ( a ) に対応する粒子の電気泳動移動度

形態は高分子電解質鎖の荷電を反映し、イオン強度によって大きく変化するため吸着のダイナミクスの解析はイオン強度の関数として行われてきた。しかし、高分子電解質の荷電が完全に遮蔽されると考えられる海水のような高いイオン強度下では測定データがなく、現象解析の基本となる荷電の効果のない状態でのデータが得られていない。そこで、我々の先行研究で開発された基準化され乱流攪拌下での凝集速度から粒子衝突時の吸着形態を見積もる方法を適用し、高分子電解質の吸着層厚を測定した。このような系の実測値はこれまで報告された例はないが、測定により攪拌条件下では高分子電解質が静止した流体中の溶存状態よりも数倍程度の長さを実質的に引き伸ばされていることが示された ( 図 5 )。その理由としては、デバイ長が高分子セグメントの大きさである 1nm より短くなるような高いイオン強度下では、荷電遮蔽が十分に達成され、高分子電解質鎖は柔軟な性質を示すようになることによると考えられた。この結果は、流れ場内の溶存高分子電解質の機能出現の機構 ( コロイド粒子間の架橋形成、乱流抵抗の減等 ) へ及ぼすイオン強度の影響を考察するうえでも有意義な結果であると判断する。

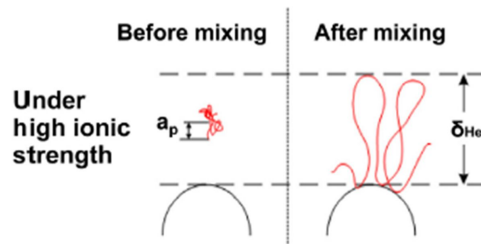


図 5. 高いイオン強度下における高分子電解質凝集剤の形態変化の模式図。高分子は攪拌により 1  $\mu\text{m}$  以上の大きさに引き伸ばされ、その結果粒子の衝突半径が著しく増加する

流れ場における荷電中和機構に誘発されるコロイド粒子の凝集速度

水処理など大半の実用上の凝集操作においては、コロイド粒子は流れ場の中に存在している。一方、ゼータ電位で検出される凝集に対する高分子電解質の最適添加濃度は、荷

電中和の条件に対応することが報告されているが、この事実について実際の流れ場での凝集速度の定量的な解析が可能となる測定例は報告されていない。そこで、基準攪拌条件下で、PSL 粒子の凝集速度をイオン強度の関数として、ゼータ電位がゼロとなる条件下で測定した。その結果、等電点において凝集速度はイオン強度が低くなると増加し、特に電解質を加えない時には塩による急速凝集に比べ、最大 2.4 倍も増加することが示された(図 6)。この結果は、凝集がヘテロな表面間に生じている付加的な引力によって引き起こされているためと判断され、ヘテロな表面間の相互作用力の重要性を示している結論づけられる。

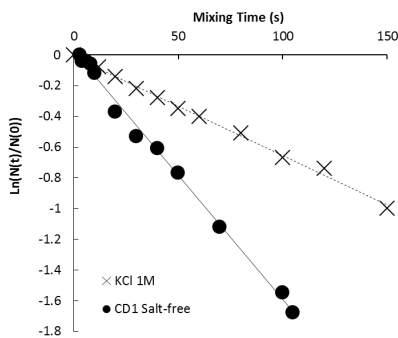


図 6 荷電中和条件下でカチオン性高分子電解質(荷電密度 100%)を添加した際の凝集の進行。

また、高分子電解質のコロイド粒子に対するフラックスを衝突過程にもとづいて解析し、攪拌開始直後においては凝集が架橋形成により誘発され、25 秒程度経過すると荷電中和条件が達成され、ヘテロな表面間の相互作用力による凝集へ移行することが明らかにされた(図 7)。

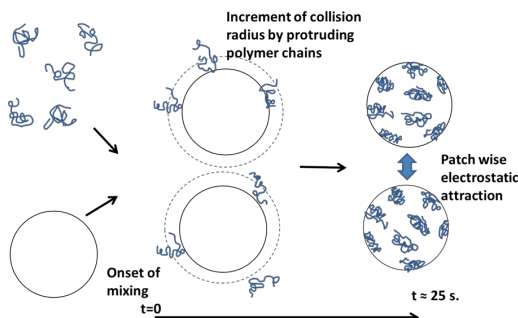


図 7 高い荷電密度の高分子電解質をコロイド分散系に加えた場合の凝集現象発生の様式図。高分子電解質の荷電密度が高い場合には、架橋からパッチ状に吸着したヘテロな表面同士の相互作用により凝集へ変化する

低電荷密度高分子電解質によるコロイド粒子間架橋形成

荷電中和機構とは別に、高分子電解質による凝集機構として架橋作用が認識されているが、コロイド界面科学的な評価基準である安定度比の考え方を適用する上では、コロイド粒子に対する高分子の吸着状態と流れ場の作用のない系での凝集速度の測定が必

要となる。上述したように、通常の凝集操作は、攪拌を伴う系で行われることが大半であり、流れ場の影響のないブラウン運動のみで凝集の誘発されるケースにおいて、純粋に架橋が形成されるか否かについて検討した例はない。そこで、架橋を形成する可能性が高いと判断される低い電荷密度(荷電密度 5%、分子量 520 万 g/mol)を有する高分子電解質を凝集剤として、電気泳動移動度によってコロイド粒子に対する高分子の吸着状態を把握しながら、凝集速度を解析した。その結果、コロイド粒子の電気泳動移動度の絶対値は高分子電解質の添加に伴って減少し符号が反転すること、等電点の現れる高分子電解質の添加濃度値は、化学量論的な予測値より低いところに現れ、さらにその位置はイオン強度の増加に伴って減少することが明らかにされた(図 8)。この結果を解釈するモデルとして、(図 9)に示すように、高分子電解質の吸着により一定の電気流体力学的な淀み領域が形成される考え方を提案した。この領域内部では、吸着した高分子鎖に阻害され電気浸透流は生じないが、対イオンの拡散平衡が保たれ、外部から供給された対イオンによっても、粒子表面の荷電が中和されていることが示された。

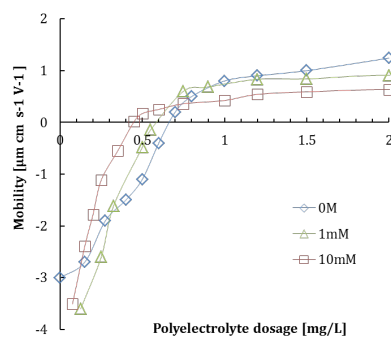


図 8 荷電密度の低い(荷電密度 5%)のカチオン性高分子電解質を PSL 粒子に吸着させた際の電気泳動移動度の変化

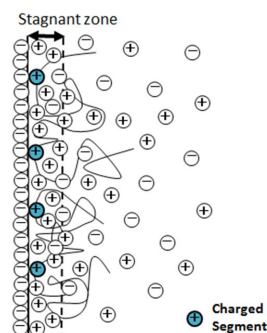


図 9 低い荷電密度を有する高分子電解質の吸着では、粒子表面近傍に流体力学的な淀み領域が形成される。

一方、(図 10)に示されているように、凝集速度の測定から得られる安定度比は常に 1 以上であり、別途行った高分子吸着層の厚さの測定結果と対応させることによって、架橋形成による凝集では、接近に先がけ部分

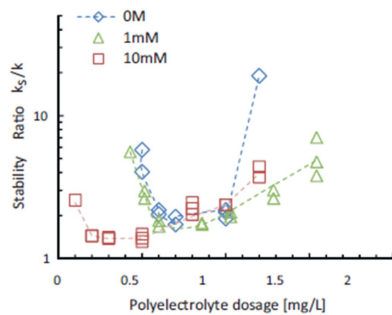


図 10 荷電密度の低い(荷電密度 5%)のカチオン性高分子電解質を PSL 粒子の安定度比

的に吸着している高分子鎖によって、粒子間の接近が立体的に阻害されていることすなわち架橋形成と立体安定化機構が競争する形で凝集が進行していることが読み取れた。

また、凝集速度の最大値が現れる高分子電解質添加濃度は、イオン強度の増加に伴い等電点の位置に対応し低濃度側へシフトすることがしめされた。

#### (4)コロイド促進型化学物質輸送

水環境中の汚染物質はたとえ溶解度が低くても水中のコロイド粒子や溶存する有機物に吸着し、その移動に伴って移動するコロイド促進型の移動現象を示すことが知られている。コロイド粒子の地層中の移動現象を考察する上では、コロイド粒子の凝集分散がその透過率に大きく関わっていることが、カラム実験で確認されているが、溶存有機物に対して同じ考え方が適用出来るか否かについての明確なデータが得られていない。そこで、溶存有機物として土壌中の代表的有機物であるフミン酸について、ガラスビーズを充填したカラム通過実験を実施した。

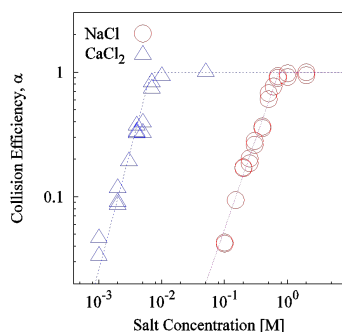


図 11 ガラスビーズを充填したカラムにおけるフミン酸の破過曲線から得られる、補足効率のイオン強度依存性

その結果、フミン酸に共存するイオンがある一定以上になるとフミン酸が総てカラムに補足されること、またそれ以下の濃度においては、コロイド粒子の安定性に類似する塩濃度依存性を示すことが確認された(図 11)。両者の境界となるイオンの濃度(臨界沈着濃度)は対イオンの価数の関数であり、

価数の高くなると補足効率が急上昇する。この挙動は、DLVO 理論によるコロイドの安定性の結果に類似しており、フミン酸の関与する移動現象においてもコロイド安定性解析に基づく移動現象の解析が有効であることを示唆する。

#### (5)修復技術・水文的影響評価を踏まえた総合化

モデル系における成果を位置づけ、さらに発展させる観点から、実際の廃棄物におけるコロイドハンドリングや水処理の分離技術、微生物界面さらには水文学的な環境評価にコロイド界面科学的な手法を組み込んだアプローチ発展の可能性を調査し、総合化を試みるためのセミナーを定期的実施した。特に、本研究の3年目には、代表者を Chairman として筑波大学にて「第 10 回界面動電現象に関する国際シンポジウム (ELKIN2012)」が開催され、高分子電解質吸着層など多孔質体界面の問題が、環境や微生物などの応用問題と密接に関わっていることを明らかにし、その展開の方向性を討議した。この会議には、世界 23 か国 120 名以上の参加があったが、ELKIN を機に筑波大学に「リサーチユニット生物資源コロイド工学」が組織され農学や環境面においてコロイド界面科学を展開する体制が整備された。その後も、応用については、ELKIN の内容を抽出し本研究の内容と関連させながら定着発展させる方向のセミナー、ワークショップを開催し、そこでの情報交換を通し総合化をめざす活動を実施した。以上、本研究における一連の活動は国際的な視点から筑波大学の特徴を生かした生物資源および水環境とコロイド界面科学のダイナミクスを総合的に扱うユニークな研究拠点の形成につながる契機となったと判断する。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 16 件)

- Y. Adachi, Lili Feng, M.Kobayashi, Kinetics of Flocculation of Polystyrene Latex Particles in the Mixing Flow induced with High Charge Density Polycation near the Isoelectric Point, Colloids and Surf. A, 査読有, Vol.471, 2015, 38-44, DOI:10.1016/j.colsurfa.2015.02.011
- Tien Duc Pham, M.Kobayashi, Y. Adachi, Adsorption characteristics of anionic azo dye onto large  $\gamma$ -alumina beads, Colloid and Polymer Sci., 査読有, 2015, DOI:10.1007/s00396-015-3576-x, 2015
- Tien Duc Pham, M.Kobayashi, Y. Adachi, Adsorption of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate onto alpha alumina with small surface area, Colloid and Polymer Sci., 査読有,

Vol.293, 2014, 217-227,  
DOI:10.1007/s60396-014-3409-3  
Lili Feng, Yasuhisa Adachi, Brownian flocculation of negatively charged latex particles with low charge density polycation at various ionic strengths, Colloids and Surfaces A, 査読有, vol.454, 2014,128-134, DOI:10.1016/j.colsurfa.2014.03.103  
L. Feng, Y.Adachi,A.Kobayashi, Kinetics of Brownian flocculation of polystyrene latex by cationic polyelectrolyte as a function of ionic strength, Colloids and Surfaces A, 査読有, vol.440,2014,155-160, DOI:10.1016/j.colsurfa.2012.09.023  
T.Sugimoto, M.Kobayashi, Y.Adachi, The effect of double layer repulsion on the rate of turbulent and Brownian aggregation, Colloids and Surfaces A, 査読有, Vol. 443,2014,418-424, DOI:10.1016/j.colsurfa.2013.12.002  
Yoshino Kunihiro, Kawaguchi Sayuri, Kanda Fusayuki (他2名) Very High Resolution Plant Community Mapping at High Moor, Kushiro Wetland, Ohtogrammetry Engineering and Remote Sensing, 査読有, No.9,2014, 895-905, DOI:http://dx.doi.org/10.14358/PERS.80.9.895  
京藤 敏達 (他2名) Flow of a falling liquid curtain into a pool, Journal of Fluid Mechanics, 査読有, vol.741,2014, 350-376, DOI: 10.1017/jfm.2013.672  
Tien Duc Pham, M.Kobayashi, Y.Adachi, Interfacial characterization of -alumina with small surface area by streaming potential and chromatography, Colloids and Surf. A, 査読有, Vol. 436, 2013, 148-157, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.06.026  
Motoyoshi Kobayashi, Yasuhisa Adachi (他2名) Coagulation and charging of latex particles in the presence of imogolite, Colloids and Surfaces A, 査読有, Vol.435,2013, 139-146, DOI:10.1016/j.colsurfa.2012.12.057  
Y. Adachi, J. Xiao, Initial stage of bridging flocculation of PSL particles induced by an addition of polyelectrolyte under high ionic strength, Colloids and Surfaces A, 査読有, vol.435, 2013, 127-131, DOI:10.1016/j.colsurfa.2012.12.042  
Y.Yamashita, T.Tanaka, Y.Adachi, Transport behavior and deposition kinetics of humic acid under acidic conditions in porous media, Colloids and Surfaces A: 査読有, vol.417, 2013, 230-235,

DOI:10.1016/j.colsurfa.2012.11.016  
Y. Tsujimoto, M. Kobayashi, Y. Adachi, Viscosity of dilute Na-montmorillonite suspensions in electrostatically stable condition under low shear stress, Colloids and Surfaces A, 査読有, vol.440,2012,20-26, DOI:10.1016/j.colsurfa.2012.11.005  
小林幹佳, 足立泰久 (他4名) モデルコロイドの凝集沈降実験に基づく天然粘土鉱物イモゴライトの濁水凝集機構, 土木学会論文集, 査読有, vol.67(4),2012, I\_1285-I\_1290, DOI:http://doi.org/10.2208/jscejhe.68.I\_787  
Yasuhisa Adachi, 他2名, Transient behavior of adsorbing/ adsorbed polyelectrolytes on the surface of colloidal particles studied by means of trajectory analysis of Brownian motion, Colloids and Surfaces A, 査読有, vol.376,2011,9-13, DOI:10.1016/j.colsurfa.2010.11.004  
Y.Kusaka, T.Fukasawa, Y. Adachi, Cluster-cluster aggregation simulation in a concentrated suspension, Journal of Colloid and Interface Sci., 査読有, vol. 363.1, 2011,34-41, DOI:10.1016/j.jcis.2011.07.024

〔その他〕ホームページ等

<http://www.agbi.tsukuba.ac.jp/~colloid/kakena2.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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

### (2) 研究分担者

小林 幹佳 (KOBAYASHI, Motoyoshi)  
筑波大学・生命環境系・准教授  
研究者番号：20400179

### (3) 研究分担者

楊 英男 (YANG, Yingnan)  
筑波大学・生命環境系・准教授  
研究者番号：50561007

### (4) 研究分担者

吉野 邦彦 (YOSHINO, Kunihiro)  
筑波大学・システム情報工学系・教授  
研究者番号：60182804

### (5) 研究分担者

野村 暢彦 (NOMURA, Nobuhiko)  
筑波大学・生命環境系・教授  
研究者番号：60292520

### (6) 研究分担者

京藤 敏達 (KYOTOH, Harumichi)  
筑波大学・システム情報工学系・教授  
研究者番号：80186345