

氏名(本籍)	白鳥克哉(静岡県)			
学位の種類	博士(農学)			
学位記番号	博甲第5728号			
学位授与年月日	平成23年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	生命環境科学研究科			
学位論文題目	腐植粘土複合体の表面荷電特性と土壌中での移動特性に関する研究			
主査	筑波大学教授	農学博士	足立泰久	
副査	筑波大学教授	農学博士	島田正志	
副査	筑波大学教授	理学博士	田瀬則雄	
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	羽田野祐子	

### 論文の内容の要旨

腐植粘土複合体は、土壌中の物質動態に大きく寄与する構成要素として、土壌の肥沃度や力学的性質の発現の観点から研究されてきた。近年、それらの観点に加えて、土壌中の難水溶性の汚染物質の動態にも大きく寄与することが注目されている。すなわち、粘土粒子や腐植物質等の土壌を構成するコロイドが、難水溶性の汚染物質を吸着して輸送することにより、汚染物質の移動が飛躍する『コロイド担体輸送』と呼ばれる現象についての報告が急増している。コロイド担体輸送の解析の基本には、粘土や金属酸化物などの無機コロイド粒子の挙動に関する知識が必要となるが、これら無機コロイドの大半は土壌中で腐植物質と複合体を形成する。しかし、複合体を形成した場合の移動特性に関与する諸因子については、解析の方法論も明らかにされていない。そこで本論文は、腐植粘土複合体の移動特性について、コロイド界面科学的な視点から、その特徴を失うことなくモデル土壌カラム実験を行い、腐植粘土複合体の移動特性の解析の方法論の展開を試み、その確立をめざした。

第一章では、広い角度から既往研究をレビューし土壌中での汚染物質拡散に対する腐植粘土複合体の寄与についてこれまでの到達点を明らかにし、カラム実験を中心とする本研究の目的を明確にした。次に、第二章では、土壌中のコロイド粒子の移動特性の研究手法を整理し、その問題点の解決方法を考察した。その結果、既往研究では、土壌コロイド粒子の移動特性の内、マトリクスからの剥離挙動に関する研究が現地観測か天然土壌を用いた実験に基づく研究に限られているため、構成粒子の化学的性質の不均一性故に土壌中の粒子剥離に関する諸因子の影響が明らかでないことを明らかにした。また、剥離に関する諸因子では、化学的因子にのみ焦点が当てられてきており、土壌中で多様な形態を示すと考えられる粒子の凝集および捕捉形態について研究された例がないことが判明した。これらのことから、コロイド界面科学的性質の明確な土壌由来の試料を用いたモデル実験により、土壌中のコロイド粒子の存在状態を再現し、その粒子捕捉状態の関数として剥離挙動の解析を行う方法論が有効であることを結論し、本研究の対象となる実験を、カオリナイトと腐植酸を混合したコロイド分散系の豊浦砂の充填カラムへの通過実験にすることに絞りこんだ。

第三章では、第二章にて考察した方法論に基づき第四章および第五章でモデル実験の解析を行うに当たって、必要となるモデル試料の表面荷電特性を評価した。その結果、粘土粒子の表面荷電特性に依存して腐植

酸の吸着量が変化すること、腐植酸の吸着に伴い粒子の負荷電量が増加することが明らかになった。

第四章では、第二章で示した方法論に基づき、モデル土壌充填カラム内の粘土粒子単体の移動特性を解析した。その結果、pHの調節により粘土粒子とカラム充填砂の表面荷電特性の関数として砂充填カラム内の粘土粒子の捕捉構造を調整できることが示され、この捕捉構造の関数として剥離速度が変化することが示された。また、捕捉量の多い場合と少ない場合との比較から、粒子の捕捉状態の分布が広いと考えられる捕捉量の多い場合は、粒子の剥離挙動が非指数関数的になることが示された。すなわち、粒子の表面荷電特性が均一な場合にも、粒子の捕捉状態の不均一性によって、粒子の剥離速度に分布が生じることが明らかになった。

第五章では、腐植粘土複合体の移動特性を第四章で確立した方法により解析し、粘土粒子単体との比較から、腐植粘土複合体の移動特性を評価した。その結果、腐植酸と複合体を形成することで、粒子の負荷電量が増加することにより粒子間および粒子と砂表面間との電気二重層斥力が高まるため、溶液が同一の化学的条件下にある場合は捕捉されにくくなり、その結果より剥離しにくい捕捉状態を取ることが明らかになった。

第六章にて全体の総括を行い、本研究で行われた実験の結果が、

- (1) 粘土粒子の剥離挙動は、粒子の捕捉状態とその分布に依存し、これらは表面荷電特性の関数として変化する粒子の凝集分散特性に依存する。
- (2) 腐植物質と複合体形成による負荷電量の増加に起因する凝集分散特性の変化により、粘土粒子単体と比べて腐植粘土複合体はモデル土壌カラム中に捕捉されにくくなり、その結果剥離しにくい状態を形成する。

の2点にまとめられることを明らかにし、今後を展望した。

## 審査の結果の要旨

腐植粘土複合体は、土壌の物理的および化学的な性質の発現に極めて大きく寄与する土壌構成要素のひとつである。特に、その化学物質の吸着能の高さから、土壌中の化学物質、特に難水溶性の汚染物質の動態に極めて重要画分であることが近年報告されている。また、土壌中での難水溶性の汚染物質は、コロイド粒子と会合して輸送されることで、それ単体に比べて遥かに広域に移動することが報告されている。これらの背景から、腐植粘土複合体は土壌中の難水溶性の汚染物質の移動の重要な構成要素である。しかし、コロイド界面科学的視点からの移動特性は明らかにされていない。

そこで本論文は、モデル土壌カラム実験を、豊浦砂充填カラムにおけるカオリナイト懸濁液に腐植酸を添加した系で実施し、コロイド粒子の捕捉状態の分布を考慮してその移動特性を解析する方法論を展開し、腐植粘土複合体の移動特性をその表面荷電特性と凝集分散特性に基づき解析している。その結果、腐植粘土複合体の移動特性は、腐植物質吸着による粒子の負荷電量の変化に起因する凝集分散特性の変化とそれに伴う土壌中での捕捉構造の変化に著しく依存することが示された。

論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（農学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。