

ガラスビーズおよび鹿沼土充填カラムを通過する
モデルコロイド粒子とフミン酸の輸送に関する研究

筑波大学大学院
生命環境科学研究科
生物圏資源科学専攻
博士（農学）学位論文

山下祐司

目次

第 1 章 序論	3
1.1 研究の背景と目的	3
1.2 本論文の構成	6
第 2 章 濾過理論	7
2.1 はじめに	7
2.2 無次元沈着速度定数と衝突係数	7
2.3 Interaction-force boundary-layer approximation (IFBL model)	9
2.4 帯電平板と帯電球粒子間の相互作用エネルギー	11
2.4.1 孤立した帯電平板の周りの電位分布	11
2.4.2 表面電位の異なる帯電平板と球粒子間に働く相互作用エネルギー：表面電位一定モデル	13
2.4.3 表面電位及び半径の異なる帯電球粒子間に働く相互作用エネルギー：表面電位一定モデル	14
2.4.4 電位の異なる平板-球粒子間に働く相互作用エネルギー：表面電位一定モデル	14
2.4.5 表面電位の異なる帯電平板間に働く相互作用エネルギー：表面電荷一定モデル	14
2.4.6 表面電位及び半径の異なる帯電球粒子間に働く相互作用エネルギー：表面電荷一定モデル	15
2.4.7 電位の異なる平板-球粒子間に働く相互作用エネルギー：表面電荷一定モデル	15
2.4.8 van der Waals 引力	15
2.4.9 ポテンシャルエネルギー曲線	15
2.5 衝突係数の理論値	19
第 3 章 ガラスビーズ充填カラムにおけるモデルコロイド粒子の輸送	21
3.1 はじめに	21
3.2 実験試料と手法	21
3.2.1 モデルコロイド粒子	21
3.2.2 PSL 粒子のコロイド安定性	21
3.2.3 PSL 粒子の表面荷電特性	22
3.2.4 モデル充填粒子	27
3.2.5 ガラスビーズの表面荷電特性	27
3.2.6 カラム通過実験	30
3.3 結果と考察	32
3.3.1 カラム通過実験	32
3.3.2 衝突係数の理論予測値と実験値の比較	32
3.4 まとめ	35
第 4 章 鹿沼土充填カラムにおけるモデルコロイド粒子の輸送	36
4.1 はじめに	36
4.2 実験試料と手法	36

4.2.1	鹿沼土	36
4.2.2	鹿沼土の表面荷電特性	38
4.2.3	カラム実験	38
4.3	結果	39
4.3.1	鹿沼土のゼータ電位	39
4.3.2	鹿沼土充填カラムにおける硝酸イオン及びトリチウムの流出特性	39
4.3.3	鹿沼土充填カラムにおける PSL 粒子の流出特性	42
4.4	考察	44
4.4.1	PSL 粒子の流出特性と鹿沼土の表面荷電特性	44
4.4.2	鹿沼土充填カラムにおけるトレーサー及び PSL 粒子の特徴的な流出パターン	44
4.4.3	急速凝集条件下での PSL 相対濃度の経時的变化	45
4.5	まとめ	47
第 5 章	ガラスビーズ充填カラムにおけるフミン酸の輸送	48
5.1	はじめに	48
5.2	実験試料と手法	49
5.2.1	カラム充填材	49
5.2.2	フミン酸の精製	49
5.2.3	分画フミン酸の官能基割合の推定	49
5.2.4	粘度測定によるフミン酸の流体力学的半径の決定	51
5.3	実験結果	51
5.3.1	フミン酸の流体力学的半径	51
5.3.2	フミン酸のカラム通過実験	51
5.4	考察	55
5.4.1	フミン酸の衝突係数	55
5.5	まとめ	57
第 6 章	総括と今後の課題	58

第1章

序論

1.1 研究の背景と目的

人類の諸活動から放出される有害化学種による土壌・地下水汚染は、生物生産や飲料水の確保、市街地開発を困難にする深刻な環境問題の一つである。これら人類の生存基盤を脅かす問題に対処するためには、地下環境における汚染物質の動態把握が欠かせない。このとき、対象物質の水への溶解性によって、その取り扱いが大きく異なる。

これまで土壌・地下水での物質移動に関する研究では、硝酸態窒素に代表される水溶性物質が主な対象となり、水理学的な観点から水移動解析とともに詳細に調査されてきた。一方、溶解度の低い汚染化学種に関しては、溶質移動論を基準に検討がなされ、その結果、土壌固相に吸着してほとんど移動しないとされてきた。しかしながら、地下環境中に遍在する可動性のコロイド粒子が重金属 [1]・放射性核種 [2]・疎水性の農業成分 [3] の移動現象に関与している（主に汚染範囲の促進）との報告がされるようになった。

コロイド粒子とは、少なくとも一方向に対して、おおよそ 1 nm から 1 μ m の大きさを持つ物質と定義される [4]。Fig.1.1 は、地下環境中に存在するコロイド粒子の種類と粒径サイズを示したものである。土壌中に存在するコロイド粒子としては、粘土粒子や金属（水）酸化物などの無機コロイド、腐植物質などの有機コロイドが挙げられる。バクテリアやウイルスなどもコロイド粒子として扱われる。これらコロイド粒子は、天然の環境中で粘土鉱物表面に金属酸化物が沈殿したり、腐植物質が吸着した複合コロイドとなり、さらに地下水中のイオンと相互作用しながら存在すると考えられる。

コロイド粒子に特有な性質としては、比表面積が非常に大きいことが挙げられる [5]。一般にコロイド粒子は、イオンとの相互作用に活性な表面荷電や疎水性物質との相互作用に活性な疎水表面を有するため、様々な化学種を表面近傍に濃縮する [6]。また、コロイド粒子は溶液条件によっては、長時間にわたって安定的に分散状態を保つ。したがって、土壌・地下水中に分散したコロイド粒子が、様々な化学種をその表面に吸着・濃縮して運搬することにより、その移動速度を促進する機構「Colloid Facilitated Transport（コロイド促進型輸送）」の存在が予測される。このコロイド促進型輸送が生起するためには、(1) 地下水におけるコロイド粒子の生成、(2) コロイド粒子と化学種の会合、(3) コロイド粒子の水理学的輸送の3つの条件が満たされなければならない。(2) に関しては物理化学的な考察に基づいた分析実験が有効である。一方、(1)、(3) に関しては、Fig.1.2 に示すように、流れ場におけるコロイド粒子の分散・凝集挙動あるいは沈着・剥離挙動に照らし合わせながら、土壌間隙などの構造因子をつき合わせて解析しなければならない。

このようなコロイド促進型輸送に関する研究は、充填粒子層での懸濁物質の濾過プロセスとのアナロジー

から、特に土壌充填カラム中でのコロイド安定性の観点から検討がなされてきている (Ryan & Elimelech[7], Kretzschmar *et al.*[8], Sen & Khilar[9] によって優れたレビューが提出されている)。これら既往研究の中で、Yao *et al.*[10] は、静水中でのコロイド粒子の凝集過程と流動する濾過層内での付着過程の類似性を示し、砂濾過層での懸濁物質の水理的輸送を検討するうえでコロイド安定性を考慮する重要性を指摘している。Fitzpatrick and Spielman[11] は、イオン強度の増加に伴ってコロイド粒子の沈着過程を特徴付ける反応定数が増大してコロイド粒子のカラム通過率が減少すること、また、それ以上塩を加えても通過率が減少しなくなる閾値が存在することをガラスビーズ充填カラムとポリスチレン懸濁液を用いて実験的に明らかにしている。このことは凝集過程における凝集速度及び臨界凝集濃度 (以下 CCC) の概念と対応している。一方、Elimelech and O'Melia[12] は同様な系を定量的に解析し、CCC 以下での塩濃度領域において、コロイド安定性を記述した DLVO 理論に基づいた予測値と実測値が大きく異なることを指摘した。また、高イオン強度条件下でコロイド粒子の相対濃度が経時的に減少することを確認しているが詳細な解析には至っていない。Kretzschmar *et al.*[13] は、ポリスチレンラテックスのガラスビーズ充填カラムおよび天然の土壌を充填したカラムを用いた沈着実験を行い、適切な実験条件を整えればモデル系と同様の枠組みで土壌中でのコロイド輸送も解析できることを示している。

Kretzschmar *et al.*[5] は、天然から抽出したままのコロイド粒子と有機物処理を施したコロイド粒子とのカラム通過率の比較実験を行い、有機物を除去しないものは、流入したコロイド粒子がほぼ全て流出してくるのに対し、有機物処理を施したものはカラム内に全て捕捉されて全く流出してこないことを示している。すなわち、無機コロイドの表面に付着した有機コロイドや有機分子は、複合コロイドのコロイド安定性を高めていることを明らかにしている。また、Temminghoff *et al.*[14] は、土壌中の溶存有機物が銅イオンのカラム流出特性に与える影響を調べている。その結果、カラム内のイオン強度が高まることによって、その流出割合が減少することを示し、銅イオンを吸着したフミン酸が凝集あるいは沈着してカラム内に捕捉されたことが要因であるとしている。

以上のように、コロイド安定性や水理的条件などコロイド促進型輸送に関わる因子が徐々に明らかにされてきたが、個々の因子についてのメカニズムに関する未解決問題や個別の土壌の特殊性を考慮したデータの不足など課題は多く、特に日本の土壌を用いたコロイド促進型輸送に関するデータはほとんどないのが現状である。これらの問題の解決には、特殊性を考慮した試料と理論検証可能な標準試料を用い、常に比較対照して実験的に検討する必要がある。また、有機コロイドに関する研究は、無機コロイドあるいは汚染化学種の移動に対する有機コロイドの「添加物」としての役割を明らかにするものは多いが、有機コロイドそのものの移動特性をコロイド安定性の観点から解析した研究例はない。

そこで、火山灰土壌の一つである鹿沼土とモデル充填層として広く用いられているガラスビーズを供試土壌として、形状と凝集分散特性が明確なラテックス粒子をモデルコロイド粒子として採用し、土壌中のコロイド移行を想定したカラム実験を行い、土壌中でのコロイド輸送のメカニズムを明らかにすることを本研究の第一の目的とした。また、複合コロイドの移行を明らかにする基礎的な立場から、天然中の有機コロイドの主成分であるフミン酸について、ガラスビーズ充填カラムにおける移動特性をコロイド安定性の観点から解析することを第二の目的とした。

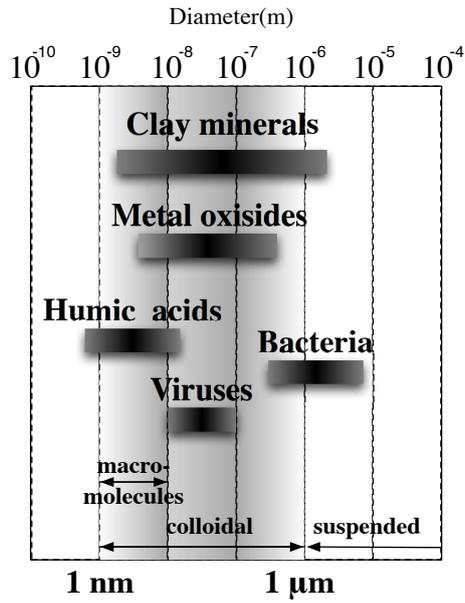


Fig. 1.1: Size range of colloidal particles in subsurface environment (after Elimelech *et al.*[15], Kretzschmar *et al.* [8]).

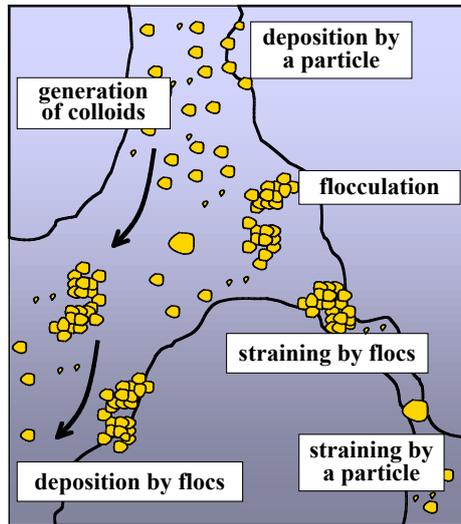


Fig. 1.2: Schematic drawing of hydrodynamic transport of colloidal particles in soil.

1.2 本論文の構成

本論文は6章で構成される。第1章では、本研究の背景と目的を述べた。第2章では、土壌・地下水でのコロイド粒子の移動現象を定量的に解析するために用いられる濾過理論とコロイド安定性の理論（DLVO理論）についてまとめる。第3章では、理論検証可能な標準試料であるガラスビーズとモデルコロイド粒子を用いたカラム沈着実験を行い、第2章でまとめた理論によって考察する。第4章では、実際の土壌を用いたカラム沈着実験を行い、第3章の結果と比較対照を行う。第5章では、土壌中におけるフミン酸の移動現象を想定したカラム沈着実験を行い、コロイド安定性の観点から、その移動特性を解析し特徴づける。第6章では、本研究の総括をし、今後の研究課題を述べる。

第2章 濾過理論

2.1 はじめに

粒子充填カラム内におけるコロイド粒子の安定性を理論的に評価するためには、固相表面とコロイド粒子の間に働く相互作用エネルギーとカラム内でのコロイド粒子の流体力学的な挙動を明らかにする必要がある。本章では、コロイドの安定性を記述した DLVO 理論が組み込まれた粒子充填層内でのコロイド粒子の流体力学的な移動を記述する濾過理論について整理する。

2.2 無次元沈着速度定数と衝突係数

Iwasaki[16] は種々の砂濾過層における汚濁物質の残存量を測定し、その濃度 C が深さ方向 z に向かって

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -\lambda C \quad (2.1)$$

となることを実験的に示した。ここで、 λ は濾過係数 (filter coefficient) と呼ばれ、単位長カラムあたりの濾過率を表す。(2.1) 式を $z = 0$ で流入粒子濃度 $C = C_0$ 、 $z = L$ で流出粒子濃度 $C = C$ として積分すると、

$$\lambda = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (2.2)$$

が得られ、実験的に濾過係数を決定することができる。Iwasaki の式は粒子充填層によるコロイド粒子の濾過現象を記述する基礎式として認識されている。

Yao *et al.*[10] は単一の球形充填粒子によって捕捉されるコロイド粒子の割合を、カラム充填層の物理的形狀、コロイド粒子の質量保存則の物理的考察をもとに濾過理論を提出し、濾過係数に物理的意味を与えた。今、直径 d_c の球形充填粒子が低レイノルズ数の流れの中にいるとして、上流から濃度 C のコロイド粒子が速度 U で球粒子に接近したとする。このとき、充填粒子の投影面積に対する粒子フラックスのうち、充填粒子に付着するコロイド粒子量を I とすると、

$$I = \left[\left(\frac{d_c}{2} \right)^2 \pi U C \right] \eta \quad (2.3)$$

となる。ここで、 d_c は充填粒子の直径、 U は接近速度、 C はコロイド濃度、 η はコロイド粒子の無次元化された沈着速度定数であり、物理的には充填粒子一個の濾過率を表している。

さて、直径 d_c の均一な N_C 個の充填粒子が間隙率 f で詰められたカラムにおける微小体積要素 (断面積 A 、高さ dz) に粒子フラックス $J(z)$ が流入して $J(z + dz)$ が流出したとすると、その差し引きは単位時間

に充填粒子に捕捉された粒子数 I であるため、

$$A(J(z) - J(z + dz)) = \left(\frac{d_c}{2}\right)^2 \pi UC \eta \times N_C \quad (2.4)$$

となる。 $N_C \times \pi d_c^3 / 6 = (1 - f)A dz =$ (微小体積要素内の固相体積) から (2.4) 式は

$$-\frac{dC}{dz} = \frac{3(1-f)}{2} \frac{1}{d_c} \eta C \quad (2.5)$$

と変形される。今、長さ L のカラムで流入濃度 C_0 、流出濃度を C とした実測値を得たとすれば、

$$\eta'_{exp} = -\frac{2}{3} \frac{d_c}{(1-f)L} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (2.6)$$

として実験的に無次元沈着速度定数が得られる。

一方、(2.3) 式で定義した η は理論的にはどのように扱われるのだろうか。粒子の付着の接近を阻止する要因としては、幾何学的形状によるものと DLVO 理論に基づく静電的反発力が考えられる。そこで、それぞれの寄与を陽に表すために η を

$$\eta = \alpha \eta_0 \quad (2.7)$$

と書くことにする。ここで、 α は静電的反発力による阻害作用を表し、衝突係数 (collision efficiency) と呼ばれる。これは、凝集分散理論の安定度比の逆数に相当するもので、静電的反発力がない場合は $\alpha = 1$ の急速沈着状態となる。一方、静電的反発力の発現によって $\alpha < 1$ の緩速沈着状態となる。このうち、幾何学的形状によって決まる η_0 の理論的解釈は Yao *et al.*[10] によって示された。すなわち、コロイド粒子は充填粒子に対して、拡散 (Diffusion) ・軌道接触 (Interception) ・重力沈降 (sedimentation) の輸送過程で付着し、各々の効果は加算性が成り立つとするものであり、 η_0 は

$$\eta_0 = \eta_D + \eta_I + \eta_S \quad (2.8)$$

と表される。 η_D についての理論値は Levich[17] によって示された。今、移流によって一個の充填粒子の表面近傍まで運ばれたコロイド粒子は、拡散によって粒子表面に付着するとした場合、無次元沈着速度定数は

$$\eta'_D = 4.0 \left(\frac{D}{Ud}\right)^{2/3} = 4.0 \text{Pe}^{-2/3} \quad (2.9)$$

と表される。Pe はペクレ数である。Happel[18] と Pfeffer and Happel[19] は、充填粒子が隣り合う効果をも (2.9) 式に組み込むために Happel のセルモデルを提案した。すなわち充填粒子が球形であるとき、拡散による沈着速度を表す η_D は

$$\eta_D = A_s^{1/3} \eta'_D = 4.0 A_s^{1/3} \text{Pe}^{-2/3} \quad (2.10)$$

となる。ここで、 A_s は $p = (1 - f)^{1/3}$ として

$$A_s = \frac{2(1 - p^5)}{2 - 3p + 5p^2 - 2p^6} \quad (2.11)$$

と表される定数である。

η_I, η_S はそれぞれ, d_p コロイド粒子半径, ρ_p コロイド粒子の密度, ρ 流体の密度, μ 流体の粘度, g 重力加速度として,

$$\eta_I = \frac{3}{2} A_s \frac{d_p}{d_c} \quad (2.12)$$

$$\eta_S = \frac{(\rho_p - \rho)}{18\mu U} g d_p^2 \quad (2.13)$$

で表される.

更に, Yao の η_0 の定義に流体力学的な遅延効果を考慮した修正式

$$\eta_0 = p^2 \left[4.0 A_s^{1/3} \left(\frac{D}{U d_c} \right)^{2/3} + A_s N_{LO}^{1/8} R^{15/8} + 0.00338 A_s N_G^{1.2} R^{-0.4} \right] \quad (2.14)$$

が, Rajagopalan and Tien[20],[21] によって提出された. ここで, N_{LO} は van der Waals 定数で $4A/(9\pi\mu d_p^2 U)$ で表され, A は Hamaker 定数, R は粒径比で d_p/d_c . N_g は重力定数で $(\rho_p - \rho)g d_p^2/(18\mu U)$ である. これで, 幾何学的な形状が無次元沈着速度定数に寄与する項の理論値が得られた. ここで (2.14) 式は Happel のセルモデルを暗に適用していることに注意する必要がある [22],[23]. この理論値に実験的に求める無次元沈着速度定数 ((2.5) 式) を対応させるには,

$$\eta_{exp} = -\frac{2}{3} \frac{d_c}{(1-f)^{1/3}} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (2.15)$$

としなければならない.

(2.7) 式, (2.14) 式, (2.15) 式から,

$$\alpha_{exp} = -\frac{2}{3} \frac{d_c}{(1-f)^{1/3} L \eta_0} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (2.16)$$

として, 衝突係数の絶対値を実験的に求められる.

2.3 Interaction-force boundary-layer approximation (IFBL model)

前節で示した衝突係数 α は静電的反発力による障害の寄与を表したものであった. 本節では, 次節と合わせて衝突係数が DLVO 理論に基づくポテンシャルエネルギーの評価から理論的に導かれることを示す.

Spielman and Friedlander[24] は, サブミクロン以下の粒子に対して, 外力 \mathbf{K} が存在するときの移流拡散方程式を

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathbf{v} \cdot \nabla C = \nabla \cdot \left[D \nabla C - \frac{DC}{kT} \mathbf{K} \right] \quad (2.17)$$

と示した. ここで C コロイド濃度, t 時間, \mathbf{v} 流速, D 拡散係数, k ボルツマン定数, T 絶対温度である. 外力が保存力であればポテンシャルでエネルギーを用いて

$$\mathbf{K} = -\nabla \Phi \quad (2.18)$$

と表せる. ここに, 境界層座標を用い, また固体壁面近傍において移流項を無視でき, さらに定常流であると仮定するならば, (2.17) 式, (2.18) 式は

$$\nabla \cdot \left(D \nabla C + \frac{CD}{kT} \Delta \Phi = 0 \right) \quad (2.19)$$

となる。ポテンシャルが x 方向について一定、また $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \ll \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$ を仮定すれば、(2.19) 式は

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{CD}{kT} \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) = 0 \quad (2.20)$$

となる。

ここで、電気二重層厚さ (κ^{-1}) が拡散境界層厚さ ($\delta_D \sim (d_c/2)\text{Pe}^{-1/3}$) より十分薄いことが要求されるが、実際の系では ($\kappa^{-1} \gg \delta_D$) は十分成り立つ。(2.20) 式を積分して

$$J(x) = -D \left(\frac{\partial C}{\partial y} + \frac{C}{kT} \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) \quad (2.21)$$

ただし、 $J(x)$ は積分定数であり、位置 x における y 方向のフラックスである。(2.21) 式の両辺に $\partial \Phi / \partial y$ を掛け、 $y = 0$ で $C = 0$ として積分すると、

$$C(x, y) = -\frac{J(x)}{D} e^{-\Phi(y)/kT} \left[\int_0^y (e^{\Phi(y)/kT} - 1) dy' + y \right] \quad (2.22)$$

が得られる。電気二重層から十分離れたところでは $\Phi \rightarrow 0$ なので、(2.22) 式は

$$C(x, y) = -\frac{J(x)}{D} \left[\int_0^{\delta_D} (e^{\Phi(y)/kT} - 1) dy' + y \right] \quad (2.23)$$

と書ける。(2.22) 式と (2.23) 式が y に対して連続しているとして、(2.23) 式において $y = 0$ で $C = C_0$ とすることにより、

$$C_0(x, y = 0) = -\frac{J(x)}{D} \left[\int_0^\infty (e^{\Phi(y)/kT} - 1) dy' + y \right] \quad (2.24)$$

という境界条件が得られる。この境界条件を用いて通常の移流拡散方程式

$$\mathbf{v} \cdot \nabla C = D \nabla^2 C \quad (2.25)$$

を解くことで外力があるときのコロイド粒子の沈着速度が求まる。すなわち、通常の移流拡散方程式で $y = 0$ で $C = 0$ となる完全吸い込み源を境界条件に与える代わりに、(2.24) 式で求まる $y = 0$ で $C = C_0$ の境界条件を与えることにより、濃度勾配は完全吸い込み源モデルよりも小さくなり、その結果、緩速沈着速度が算出されるのである。(2.24) 式から、沈着速度定数は

$$k' = \frac{D}{\int_0^{\delta_D} (e^{\Phi/kT} - 1) dy} \quad (2.26)$$

と定まる。Dahneke[25] は、(2.26) 式に流体力学的相互作用の効果を考慮した式

$$K' = \frac{D}{\int_0^{\delta_D} (g(y) e^{\Phi/kT} - 1) dy} \quad (2.27)$$

を提出した。ここで

$$g(y) = 1 + \frac{d_p}{2y} \quad (2.28)$$

である。

軸対称流であることと、接線方向の拡散が無視できるという仮定の下に (2.25) 式を解くと、無次元沈着速度定数 η の解析解が求まる。

$$\eta_{theo} = 4.0As^{1/3} \left(\frac{D}{d_c U} \right) \frac{\beta}{(1+\beta)} S(\beta) \quad (2.29)$$

$$\beta = \frac{2^{1/3}}{3} \Gamma \left(\frac{1}{3} \right) As^{-1/3} \left(\frac{2D}{Ud_c} \right)^{1/3} \left(\frac{K'd_c}{2D} \right) \quad (2.30)$$

ここで、 $S(\beta)$ は表から得られる数値であり、Table 2.1 に示した。

Table 2.1: The value of $S(\beta)$ (after Spielman and Frienlander[24]).

β	$S(\beta)$
0	1.423
0.01	1.418
0.02	1.413
0.05	1.400
0.10	1.379
0.20	1.344
0.50	1.269
1.0	1.196
2.0	1.127
5.0	1.062
10.0	1.033
20.0	1.017
50.0	1.007
100.0	1.003
∞	1.0

(2.29) 式から求まるコロイド化学的相互作用を考慮した無次元沈着速度定数の理論値と (2.11) 式から求まる静電的反発力のない条件での無次元沈着速度定数の理論値から

$$\alpha = \frac{\eta_{theo}}{\eta_D} = \frac{\beta}{(1+\beta)} S(\beta) \quad (2.31)$$

として、衝突係数 α の理論値が算出される。

α および η を得るためには、さらに沈着速度定数 K' 内のポテンシャルエネルギー Φ を算出しなければならない。次節では、平面と球粒子間に働く相互作用エネルギーを DLVO 理論に基づいて導く。

2.4 帯電平板と帯電球粒子間の相互作用エネルギー

2.4.1 孤立した帯電平板の周りの電位分布

帯電した固相表面が電解質溶液と固液界面を形成すると、固相表面から外側に向かってイオン分布が生じ、いわゆる拡散電気二重層を形成する。このときのイオン分布は、固相表面から外側に向かった距離を x 、イオン濃度を $n(x)$ 、電位を $\psi(x)$ とすると Boltzmann 分布で書き表される [26]。すなわち、

$$n_i(x) = n_i^\infty \exp \left(-\frac{z_i e \psi(x)}{kT} \right) \quad (2.32)$$

n_i^∞ バルクのイオン濃度, z_i イオン価数, e 電子素量, k ボルツマン定数, T 絶対温度である. Poisson の式

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (2.33)$$

と (2.32) 式より, Poisson-Boltzmann 方程式

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\sum_i \frac{z_i e n_i^\infty}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{z_i e \psi(x)}{kT}\right) \quad (2.34)$$

が得られる. ただし, ε_r 溶質の比誘電率, ε_0 真空の誘電率. 無限遠では電位は 0, 固相表面での電位を表面電位 ψ_0 とすれば

$$\psi(x) \rightarrow 0 \quad \text{when } x \rightarrow \infty \quad (2.35)$$

$$\psi(0) = \psi_0 \quad \text{at } x = 0 \quad (2.36)$$

の境界条件が得られる. さらに, 帯電表面の電荷密度を σ とすると, 帯電平板から放出される電気力線の本数と電場の関係より,

$$(\varepsilon_r\varepsilon_0)E|_{x=0} = (\varepsilon_r\varepsilon_0)\frac{d^2\psi}{dx}\Big|_{x=0} = \sigma \quad (2.37)$$

の境界条件が得られる.

さて, Poisson-Boltzmann 方程式 ((2.34) 式) の \exp の括弧内について

$$\left|\frac{z_i e \psi(x)}{kT}\right| \ll 1 \quad (2.38)$$

とすると, $x \ll 1$ で $\exp(x) \simeq 1 + x$ の関係より, (2.34) 式は

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \kappa^2\psi(x) \quad (2.39)$$

となる. ここで,

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0 kT}{\sum_i z_i^2 e^2 n_i^\infty}} \quad (2.40)$$

であり, κ^{-1} は拡散電気二重層の厚さの指標となる Debye 長である.

(2.39) 式を (2.35) 式, (2.36) 式の境界条件で解くことにより,

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (2.41)$$

が得られる. これは Debye-Hückel 近似 (あるいは線形近似) と呼ばれ, 低電位するとき ($|\psi_0| \simeq 60$ mV 以下) の電位分布に適用可能である. (2.37) 式と (2.41) 式から低電位における表面電荷密度と表面電位の関係式

$$\psi_0 = \frac{\sigma}{\varepsilon_r\varepsilon_0\kappa} \quad (2.42)$$

が得られる. (2.38) 式を仮定せずに Poisson-Boltzmann 方程式を解くと, 任意の電位についての電位分布が得られる. 今, $z:z$ 型電解質に帯電平板が浸漬しているとすると,

$$\psi(x) = \frac{2kT}{ze} \ln \left[\frac{1 + \gamma \exp(-\kappa x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa x)} \right] \quad (2.43)$$

と解ける。ここで、

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{kT}\right) \quad (2.44)$$

である。(2.37) 式より、任意の電位における表面電荷密度と表面電位の関係を表す Grahame の式

$$\sigma = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\kappa kT}{ze} \sinh\left(\frac{ze\psi_0}{kT}\right) \quad (2.45)$$

が得られる。

2.4.2 表面電位の異なる帯電平板と球粒子間に働く相互作用エネルギー：表面電位一定モデル

Hogg et al.[27] は、半径および電位の異なる二つの球粒子間に働く相互作用エネルギーを求めた。

線形 Poisson-Boltzmann 方程式 ((2.39) 式) の解の一つである

$$\psi = A_1 \cosh \kappa x + A_2 \sinh \kappa x \quad (2.46)$$

に対して、 $x = 0$ で $\psi = \psi_{01}$ 、 $x = 2h$ で $\psi = \psi_{02}$ の境界条件を与えると、

$$\psi = \psi_{01} \cosh \kappa x + \left(\frac{\psi_{02} - \psi_{01} \cosh 2\kappa h}{\sinh 2\kappa h}\right) \sinh \kappa x \quad (2.47)$$

となり、低電位条件下における $2h$ だけ離れた ψ_{01} と ψ_{02} の異なる表面電位を持つ平板間の電位分布が得られる。

平板間の相互作用エネルギー V_I は二平板が無限遠の距離から $2h$ まで近づくのに必要なギブス自由エネルギー変化であり、

$$V_I = \Delta G = G_{2h} - G_\infty \quad (2.48)$$

と表せる。この過程を考えるさい、表面電荷密度あるいは表面電位のどちらか一方が一定となることを仮定しなければならない。Debye-Hückel 近似が仮定され、さらに表面電位が一定に保たれる場合、ギブス自由エネルギーは

$$G = -\frac{1}{2}\psi_0\sigma(d) \quad (2.49)$$

となる [28]。ここで $\sigma(d)$ は平板間距離に依存する表面電荷密度を表す。従って、ギブス自由エネルギー変化 ΔG は

$$\Delta G = \frac{1}{2} [\psi_{01}(\sigma_1^\infty - \sigma_1^d) + \psi_{02}(\sigma_2^\infty - \sigma_2^d)] \quad (2.50)$$

と書き下される。ここで、 σ^∞, σ^d はそれぞれ無限遠、距離 $2d$ のときの表面電荷密度を表し、(2.37) 式と (2.47) 式より得られる。したがって表面電位一定での相互作用エネルギー V_I^ψ は

$$V_I^\psi = \frac{\varepsilon_r\varepsilon_0\kappa}{2} [(\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)(1 - \coth 2\kappa h) + 2\psi_{01}\psi_{02}\operatorname{cosech} 2\kappa h] \quad (2.51)$$

と導かれる。このモデルは、表面が接近する間に電位決定イオンが表面へ吸着して表面荷電量が減少し、表面電位が一定に保たれるような系に適用される (e.g AgI などの難溶性塩)

2.4.3 表面電位及び半径の異なる帯電球粒子間に働く相互作用エネルギー：表面電位一定モデル

帯電球粒子間に働く相互作用エネルギー V_R は帯電平板間の相互作用エネルギーを Derjaguin 近似することにより求められる。すなわち、半径がそれぞれ a_1, a_2 の球粒子が最接距離 H_0 で向き合っている場合、 V_R^ψ は

$$V_R^\psi = \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_{H_0}^{\infty} V_I(H) dH \quad (2.52)$$

となる。ここで、 H は帯電平板間距離 $2d$ に相当する長さである。(2.52) 式を計算すると、

$$V_R^\psi = \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left[2\psi_{01} \psi_{02} \ln \left(\frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} \right) + (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) \ln(1 - \exp(-2\kappa H_0)) \right] \quad (2.53)$$

が得られる。

2.4.4 電位の異なる平板一球粒子間に働く相互作用エネルギー：表面電位一定モデル

(2.54) 式で得られた V_R^ψ の片方の粒子半径を無限大とすることで、帯電平板と半径 a の球粒子間の相互作用エネルギーが導出される。すなわち、

$$V_R^\psi = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_{01} \psi_{02} \left[\ln \left(\frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} \right) + (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) \ln(1 - \exp(-2\kappa H_0)) \right] \quad (2.54)$$

(2.54) 式は、Debye-Hückel 近似された表面電位一定モデルの平板一球粒子間相互作用を表す。

2.4.5 表面電位の異なる帯電平板間に働く相互作用エネルギー：表面電荷一定モデル

(2.48) 式で表面電荷一定をとる場合については Wiese & Healy[29] および Usui[30] によって解かれた。表面電荷一定ではギブス自由エネルギーが

$$G = \frac{1}{2} \sigma \psi_0(d) \quad (2.55)$$

と書ける [28]。ここで、 $\psi(d)$ は平板間距離に依存する表面電位である。したがって、ギブス自由エネルギーの変化は

$$\frac{1}{2} [\sigma_1^\infty (\psi_{01}^d - \psi_{01}) + \sigma_2^\infty (\psi_{02}^d - \psi_{02})] \quad (2.56)$$

と書き下せる。ここで、 σ^∞ は孤立平板における表面電荷密度である。したがって、表面電荷一定における帯電平板間の相互作用エネルギー V_I^σ は

$$V_I^\sigma = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa}{2} [(\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)(\coth 2\kappa d - 1) + 2\psi_{01} \psi_{02} \operatorname{cosech} 2\kappa d] \quad (2.57)$$

となる。

2.4.6 表面電位及び半径の異なる帯電球粒子間に働く相互作用エネルギー： 表面電荷一定モデル

2.4.3 節と同様に，帯電平板間の相互作用エネルギー (2.57) 式を Derjaguin 近似すると，

$$V_R^\sigma = \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left[2\psi_{01}\psi_{02} \ln \left(\frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} \right) - (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) \ln(1 - \exp(-2\kappa H_0)) \right] \quad (2.58)$$

が得られる。

2.4.7 電位の異なる平板一球粒子間に働く相互作用エネルギー： 表面電荷一定モデル

2.5.4 節と同様に，(2.59) 式で得られた V_R^σ の片方の粒子半径を無限大とすることで，帯電平板と半径 a の球粒子間の相互作用エネルギーが導出される。すなわち，

$$V_R^\sigma = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_{01}\psi_{02} \left[\ln \left(\frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} \right) - (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) \ln(1 - \exp(-2\kappa H_0)) \right] \quad (2.59)$$

(2.60) 式は，Debye-Hückel 近似された表面電荷一定モデルの平板一球粒子間相互作用を表す。

2.4.8 van der Waals 引力

巨視的な物体間には，物体の構成分子内の電荷の偏り（極性），あるいは無極性分子でも瞬間的な電荷の偏りが他の分子の電荷の偏りを生じさせる（誘起双極子）ことで van der Waals 引力（分子間引力）が働く [6]。平板と球状粒子に働く van der Waals 引力のポテンシャルエネルギー V_{vdw} は

$$V_{vdw} = -\frac{A}{6} \left[\frac{a}{h} + \frac{a}{h+2a} + \ln \left(\frac{h}{h+2a} \right) \right] \quad (2.60)$$

で表される。ここで， A ハマカー定数， h 分子間距離， a 球状粒子の半径である。

2.4.9 ポテンシャルエネルギー曲線

Fig.2.1 にそれぞれ 0.01 M, 0.1 M, 0.29 M, 1.0 M の 1:1 型電解質濃度における電位一定モデルでの静電相互作用エネルギー，分子間力エネルギー，2つの総和のポテンシャルエネルギーを示す。ただし，ハマカー定数 1×10^{-20} J，コロイド粒子半径 100 nm，コロイドの表面電位 -30 mV，固相の表面電位 -30 mV として計算した。横軸は最接距離，縦軸は無次元化されたポテンシャルエネルギーであり，正の値は斥力，負の値は引力を表す。低イオン強度では静電相互作用エネルギーが大きく，総和のポテンシャルエネルギーは正の極値を持っている。これはコロイド粒子が固相表面へ沈着するために乗り越えなければならないポテンシャル障壁であり，表面間に働く相互作用は斥力が優先的であることが判る。高イオン強度になるとポテンシャル障壁は減少し，あるイオン強度（この場合は 0.29 M）で消滅する。それ以上のイオン強度で

は、分子間引力のみが作用する。この閾値は臨界沈着濃度 (Critical Depositon Concentration: CDC) と呼ばれ、それ以下の状態を緩速沈着領域 (unfavorable condition) , それ以上の状態を急速沈着領域 (favorable condition) と呼ぶ。

Fig.2.2 に平板-球粒子間に働く相互作用の概念図を示す。緩速沈着領域では、電気二重層の重畳によって平板-球粒子間に斥力が働く。一方、CDC 以上のイオン強度では、静電的斥力が十分に遮蔽され急速沈着領域となる様子を表している。

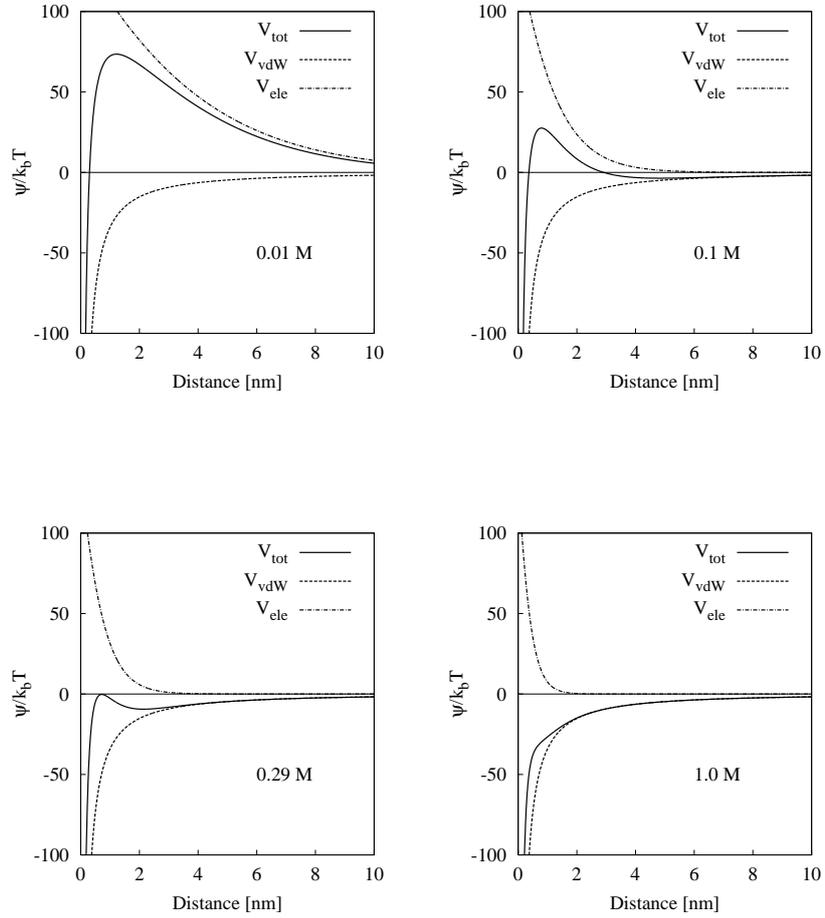


Fig. 2.1: Potential profile between sphere particle and plate at given concentration of 1:1 electrolyte solution. The values are calculated using with following parameters. Hamaker constant 1×10^{-20} J, particle radius 100 nm, electric potential of particle -30 mV, electric potential of plate -30 mV.

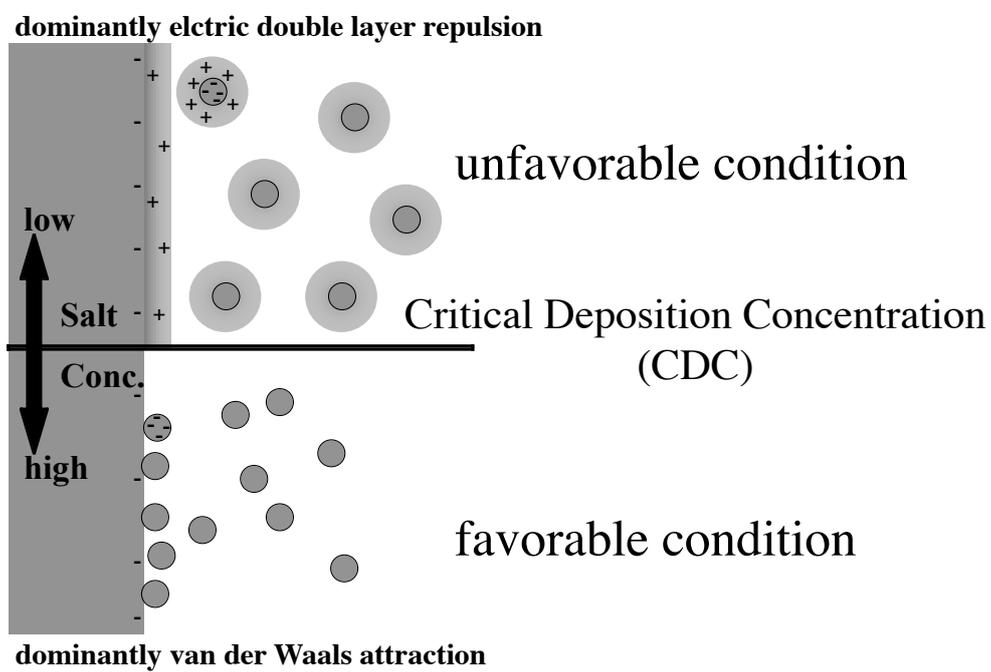


Fig. 2.2: Schematic diagram of interaction between sphere particle and plate.

2.5 衝突係数の理論値

K' を求める (2.27) 式におけるポテンシャルエネルギー Φ が静電相互作用エネルギーと van der waals 引力相互作用エネルギーの総和で表されるとするならば、表面電位一定モデルなら (2.55) 式、表面電荷一定モデルなら (2.60) 式を用いて (2.31) 式と合わせることで衝突係数の理論値を求めることができる。

Fig.2.3 は、ハマカー定数 1.5×10^{-20} J, コロイド粒子半径 487 nm, 固相平板表面, コロイド粒子のそれぞれの表面電荷密度 -10 mC/m^2 , -30 mC/m^2 , 接近速度 $1.04 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, 間隙率 0.39 として, 3種類の充填粒子径に対して表面電荷一定モデルで予測される衝突係数をイオン強度の関数として表したものである。0.01 M 付近に CDC が現れ, CDC 以上で衝突係数が 1 である急速沈着領域が, CDC 以下では衝突係数が急峻に減少し, 緩速沈着領域が示されている。また, 充填粒子径の変化に対しては衝突係数はほとんど変化しないことが予測されている。

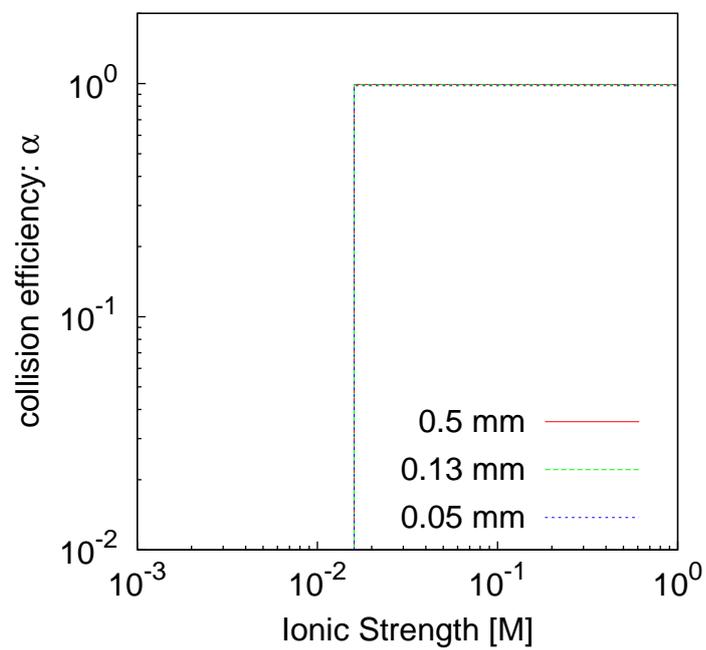


Fig. 2.3: Collector radius dependency on collision efficiency predicted by filtration theory with following parameters: colloid particle radius 487 nm, Hamaker Constant 1.5×10^{-20} J, surface charge density of collector and colloids -10 mC/m² and -30 mC/m², approach velocity 1.04×10^{-4} m/s, porosity 0.39.

第3章

ガラスビーズ充填カラムにおけるモデルコロイド粒子の輸送

3.1 はじめに

前章で、表面電荷密度あるいは表面電位が与えられた球形充填粒子に対する球形コロイド粒子の無次元沈着速度定数および衝突係数を理論的に算出する方法を述べた。本章では、これら理論値と実験系で得られる実測値との比較を行うために、表面荷電特性を明確にした球形充填粒子及びモデルコロイド粒子を用いたカラム通過実験を行う。

3.2 実験試料と手法

3.2.1 モデルコロイド粒子

モデルコロイド粒子には、球形度・単分散性に優れたポリスチレンラテックス粒子（以下、PSL 粒子）を採用した。強酸性官能基であるスルホン酸基の解離により、PSL 粒子表面は負に帯電している [31]。実験に供した PSL 粒子は、水溶液重合法により当研究室で合成されたもので [32]、透過型電子顕微鏡写真 (Fig.3.1) から平均径が $0.974\mu\text{m}$ で単分散球粒子であることを確認した。

コロイド粒子懸濁液の濃度は、光学的手法により測定される。本研究では、PSL 懸濁液における PSL 粒子の体積分率（全粒子の体積/溶媒の体積）と吸光度の関係を紫外可視分光光度計（Shimadzu UV-1650PC）を用いて予め求め、その検量線（Fig.3.3）に基づいて決定した。測定波長は PSL 粒子懸濁液の体積分率の変化に対し吸光度の変化率が最も大きい波長帯である 450 nm とした。Fig.3.2 に、様々な体積分率の PSL 懸濁液における測定波長と吸光度の関係を示す。

3.2.2 PSL 粒子のコロイド安定性

PSL 粒子のコロイド安定性を確認するために、ブラウン凝集速度を吸光度法により測定した。凝集の進行により PSL 粒子の吸光度は減少することから、様々な塩濃度における吸光度の経時変化を比較することで静水中でのコロイド安定性を評価できる。すなわち、懸濁液の塩濃度の関数として安定度比をプロットした安定度比曲線が得られ、臨界凝集濃度（Critical Coagulation Concentration: CCC）を実験的に求められる [33]。安定度比 W はコロイド粒子の拡散電気二重層による静電的反発力がない場合の凝集速度（急速凝集速度）で任意の凝集速度を基準化したものである。この反発力の発現のしきい値となる塩濃度を CCC と呼ぶ。

体積分率が 2.5×10^{-5} の PSL 懸濁液を吸光度測定用セルに入れ、同量の NaCl 溶液を加えた後に 2 回転倒して混合させたものを測定器にかけ、吸光度の経時変化を測定した。Fig.3.4 に様々な塩濃度における吸光度 (At) の経時変化を測定 30 秒時の吸光度 (Ai) との差分 (At-Ai) として示す。塩濃度の変化によって傾きが変化しなくなった最大濃度である 0.5 M での傾きとそれぞれの塩濃度における傾きの比較で安定度を求めた (Fig.3.5)。この結果より、本実験に用いた PSL 粒子の CCC は約 0.15 M であると判断される。

3.2.3 PSL 粒子の表面荷電特性

PSL 粒子の表面荷電特性を把握するため、レーザーを光源とする限外顕微鏡式電気泳動装置 (Model502, 日本ルフト) を用いて、PSL 粒子のゼータ電位を測定した。同装置では限外顕微鏡の視野内でコロイド分散液に一定電場 E を与え、コロイド粒子の電気泳動速度 U を計測することで、単位電場あたりの移動速度、すなわち電気泳動移動度 μ を得ることができる。電気泳動移動度はコロイド粒子のすべり面における電位、すなわちゼータ電位と Smoluchowski 式

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta_w} \quad (3.1)$$

によって関係づけられる。 η_w は溶媒の粘度。ただし、Smoluchowski 式はデバイ長 ((2.40) 式) と粒子半径の比、 $\kappa a > 100$ で適用可能である。一方、泳動粒子の存在によって歪められた電場が粒子の移動を妨げる遅延効果、泳動によって生じる電気二重層の歪みが粒子の移動を妨げる緩和効果を考慮した O'Brein & White 式 [34] の近似解である大島の式 [35] は $\kappa a > 10$ で妥当性が与えられる。

Fig.3.6 に実験で得られた PSL 粒子の電気泳動移動度を NaCl 濃度の関数として示す。また、表面荷電密度 $\sigma = -30 \text{ mC/m}^2$ として Grahame の式 ((2.45) 式) から算出される表面電位 ψ_0 をゼータ電位に用いて Smolchowski 式から予測される電気泳動移動度、 $\sigma = -25, -30, -35 \text{ mC/m}^2$ としたときに大島の式から算出される電気泳動移動度を示す。ここで、NaCl 0.1 mM では κa は約 16、1000 mM では約 1600 である。

まず、PSL 粒子は常に負に帯電していることが分かる。また、ゼータ電位の絶対値は NaCl 濃度の減少に伴って増加し、 10^{-3} M 付近で最大値となり、その後は減少した。NaCl 濃度に対するゼータ電位の変化の傾向は Ottewill and Shaw [36] の結果と一致するものである。 10^{-3} M 以下の領域におけるゼータ電位の絶対値の減少は電気二重層の緩和効果によるものであるとされるが [37]、この効果を考慮した大島の式では実測値と理論値はおおむね一致している。この結果から、本実験で用いた PSL 粒子の表面荷電密度を -30 mC/m^2 と判断した。

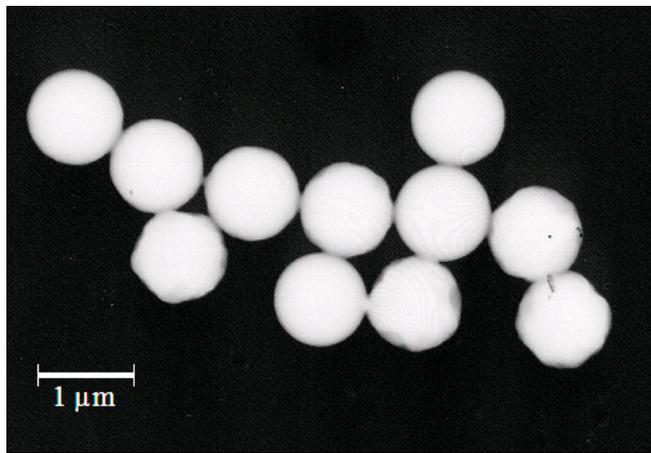


Fig. 3.1: Transmission electron microscope photograph of polystyrene latex particles.

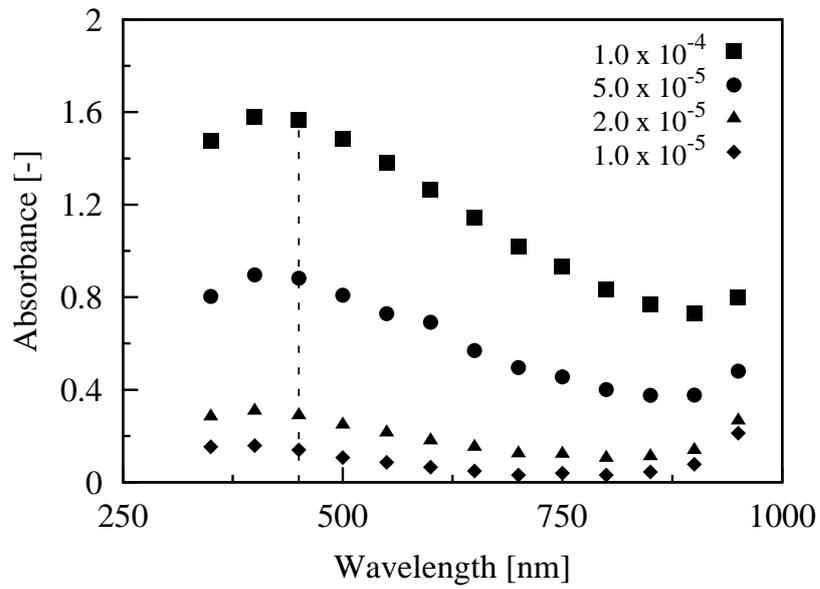


Fig. 3.2: Absorbance of PSL particles suspension as a function of wavelength with various volume fraction.

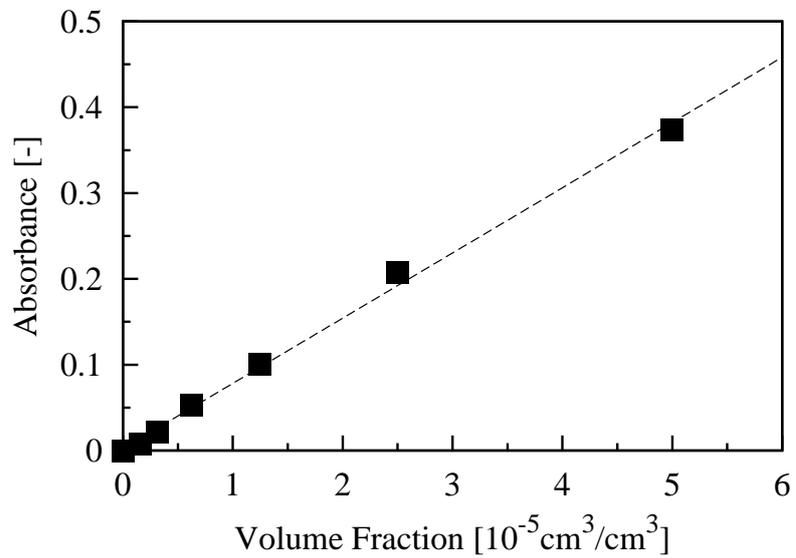


Fig. 3.3: Absorbance as a function of the volume fraction of suspension at a wavelength of 450 nm.

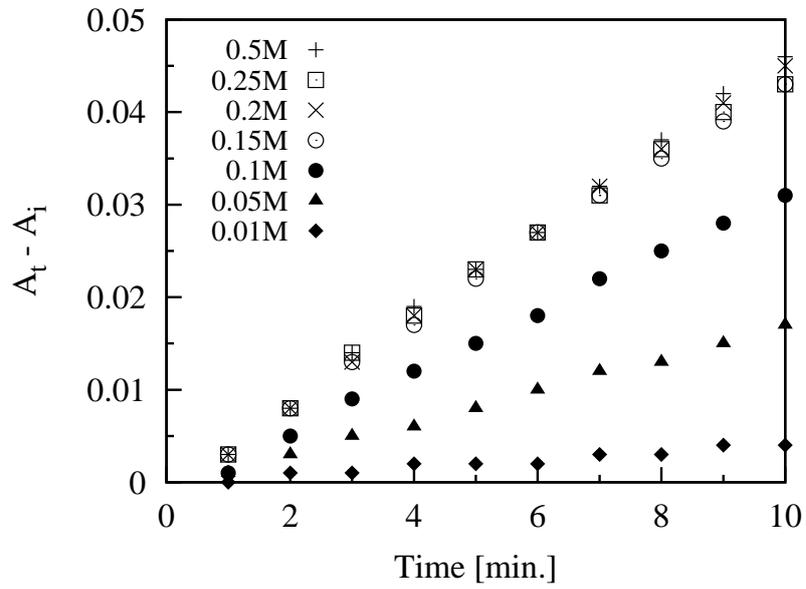


Fig. 3.4: Time dependence on the absorbance of PSL suspension at various concentrations of NaCl. "At" is the absorbance at $t=t$ and "Ai" is the absorbance at $t=0.5$.

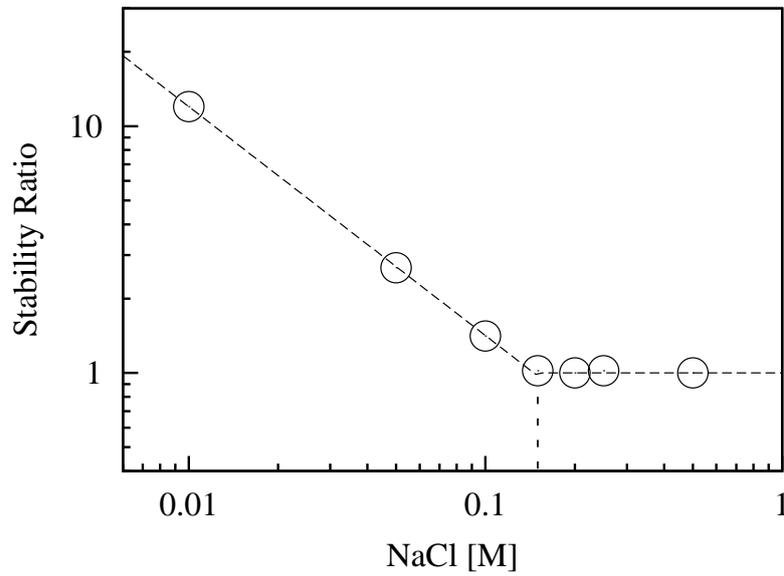


Fig. 3.5: Stability ratio of PSL particles as a function of the concentration of NaCl.

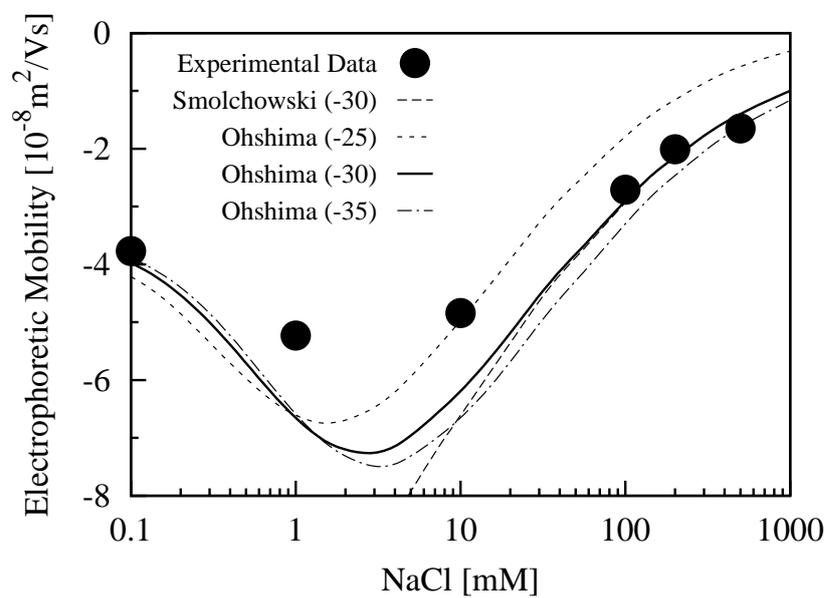


Fig. 3.6: Experimental data of electrophoretic mobility of PSL particles and predictions by the Ohshima's equation and Smoluchowski's equation.

3.2.4 モデル充填粒子

モデル充填粒子として、公称径 0.25 mm と 1.0 mm の球形ガラスビーズ (As one) を使用した (以下それぞれ, beadsS, beadsL). ガラスビーズは表面の付着物を除去するために, 0.1 M 硝酸に 24 時間浸漬し, 蒸留水でよくすすいだ後に実験に供した.

3.2.5 ガラスビーズの表面荷電特性

ガラスビーズの表面荷電特性は流動電位法によるゼータ電位測定で評価した. 流動電位法では, 固体粒子を充填したカラムの両端に圧力差 ΔP を与えて内部の流体を流動させたときに生じる固体粒子表面と流動相の電荷分離が流動電位 Ψ_{str} として検出される. このとき, 固体粒子表面のゼータ電位 ζ_M は

$$\zeta_M = \frac{\eta_w K \Psi_{str}}{\varepsilon \Delta P} \quad (3.2)$$

により求められる [35]. ここで K は流体の電気伝導度である. Fig.3.7 に流動電位方式ゼータ電位測定装置 (ZetaCAD, CAD) の概略図を示す. 同装置では内径 1.5 cm, 長さ 15 cm のガラス製カラムの両端面に銀/塩化銀電極が設置されており, 様々な与圧 ΔP で溶液が流動したときに発生する電極間の電位差 $\Delta\Psi_{str}$ を計測する. そして, 得られた $\Psi_{str} - \Delta P$ のデータ群から最小二乗法で算出された傾き $\Psi_{str}/\Delta P$ を (3.2) 式に代入して試料のゼータ電位が決定する. Fig.3.8 に NaCl 濃度の関数としてガラスビーズのゼータ電位を示す. また, Grahame の式 ((2.45) 式) に対して, 表面電荷密度が -10, -20 mC/m² を与えたときに理論的に予測される表面電位を示した. (3.2) 式は, 暗に Debye-Hückel 近似を仮定しているため, その算出値は低電位において理論値との比較が可能である. Grahame の式で約 -60mV までの値と実測値を合わせた結果, beadS, beadL はそれぞれ -20, -10 mC/m² の表面電荷密度であると推測された. ガラスビーズの粒径の違いで予測される表面電荷密度が異なった. これは, 充填層内の流れを毛管内の流れに置きかえて (2.45) 式を適用していることで, 充填層内の複雑な間隙形状の効果を反映していないことから生じたものと考えられるが, 理論的解析に関しては今後の検討課題とする.

実験では室温は約 20 °C を保ち, 各測定の前後で pH はほぼ 5.7 であることを確認した.

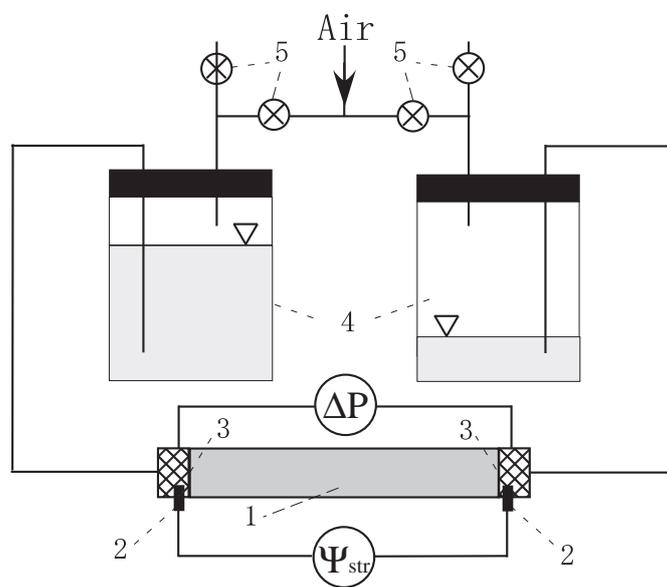


Fig. 3.7: Schematic drawing of the apparatus for measuring zeta potential using the streaming potential technique. 1.glass column, 2.Ag/AgCl electrode, 3.polypropylene filter-75 μ m mesh, 4.solution, 5.control valve.

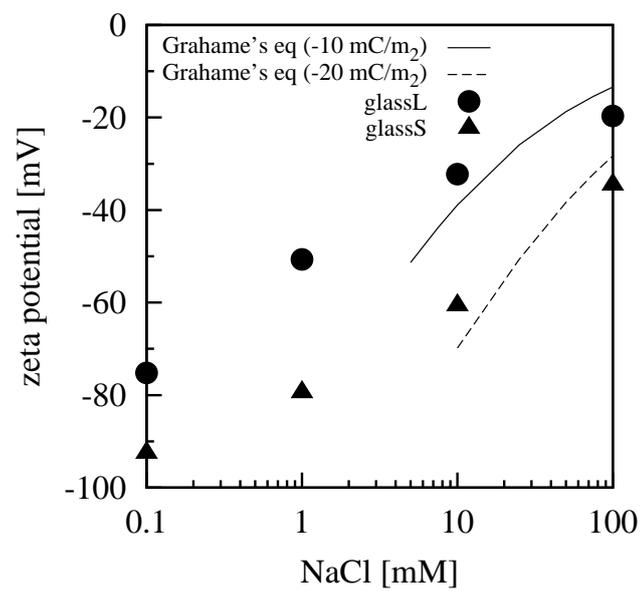


Fig. 3.8: Experimental zeta potential of glass beads obtained by streaming potential method and predictions of the Grahame's eq.

3.2.6 カラム通過実験

Fig.3.9 はカラム通過実験装置の組立図である。内径 3.2 cm，長さ 10 cm のパイレックスガラス製カラムの両端に 0.1 mm メッシュ幅のステンレス製フィルターを設置して O リング付ステンレス製台座で固定した。PSL 粒子懸濁液及び NaCl 溶液はそれぞれペリスタルティックポンプで送水され，カラム下端の直前に設置された容量約 3 ml のガラス製小型攪拌器で混合される。カラム上端からの流出液は紫外可視分光光度計（UV-1650PC，Shimadzu）のフローセルに直接送水し，PSL 粒子の数濃度の経時変化を吸光度の経時変化として計測した。

実験手順は以下の通りである。ガラスビーズを水中沈降でカラムへ飽和充填し，蒸留水を上向流で通水した。流出液の電気伝導度及び吸光度が安定したら，流入液を 0.2 mM の NaNO_3 溶液に切り替え，このときの時刻をゼロとして波長 220 nm での流出液の吸光度を測定した（0-0.25 mM の濃度範囲で硝酸イオン濃度と吸光度は相関係数 0.99 で直線関係にある）。ここで，硝酸イオンは Kretzschmar et al. の手法 [13] に従い，水移動のトレーサーとして用いている。硝酸イオンの破過曲線を得た後，Fig.3.9 で示すように実験装置を配し，供試する PSL 粒子懸濁液の NaCl 濃度と等しい濃度の NaCl 溶液を通水した。流出液の電気伝導度及び吸光度が安定したら，流入液を PSL 粒子懸濁液と NaCl 溶液の混合液に切り替え，このときの時刻をゼロとして流出液の吸光度を波長 450 nm で測定した。なお，流入流量は 0.01 cm/s とした。実験に際しては，カラム内での気泡の発生を防ぐために，実験に供する全ての溶液は真空ポンプで脱気した。また，全てのカラム通過実験は温度が 20 °C に制御された室内にて行なわれた。実験終了後に飽和充填カラムを乾燥させ，重量測定からカラム内の水分量を評価して間隙体積を算定した。

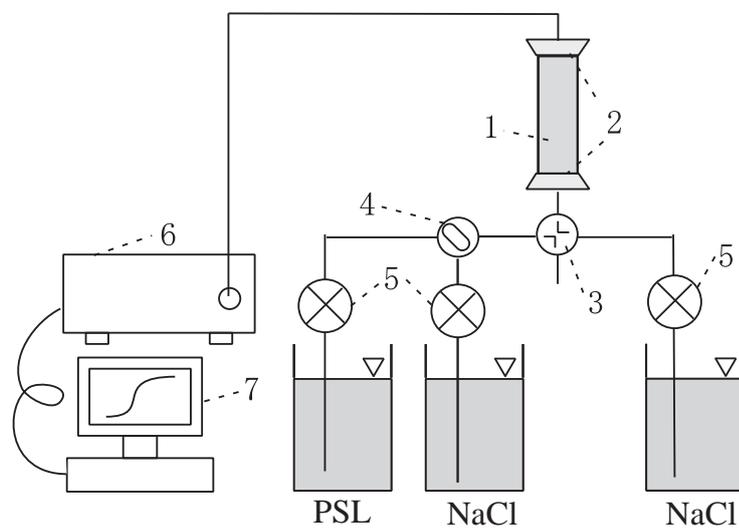


Fig. 3.9: Setup of column experiment. 1.glass column, 2.stainless steel filter-0.1mm mesh, 3.4way valve, 4.stirrer, 5.peristaltic pump, 6.spectrophotometer with flow cell, 7.computer.

3.3 結果と考察

3.3.1 カラム通過実験

beadsS を充填したカラムに塩濃度を調整し、PSL 懸濁液を飽和条件で流し入れた際の流出応答を Fig.3.10 に示す。横軸はカラム内の空隙体積を 1 としたときの流入流量の比であるポアボリューム（以下、PV），縦軸は流入濃度に対する流出濃度の比を表す相対濃度である。トレーサーとコロイド粒子の立ち上がり点は一致した。また、PSL 粒子の最終的な相対濃度は一定値となり、その値は塩濃度の増加に伴って減少した。Fig.3.11 に、beadsL を充填して実験を行った結果を示す。beadsS と同様に塩濃度の増加に対応して、最終的な相対濃度の到達値は減少したが、beadsS と比較してその変化は明瞭ではなかった。

3.3.2 衝突係数の理論予測値と実験値の比較

Fig.3.12, Fig.3.13 は、それぞれ beadsS および beadsL におけるカラム実験から得られる相対濃度の最終的な到達値を用いて、(2.16) 式から求められる衝突係数 α_{exp} を NaCl 濃度の関数として表したものである。また、実線はゼータ電位測定から推定された PSL 粒子とガラスビーズの表面電荷密度を用いて、表面電荷一定モデルの濾過理論から導かれた理論曲線である。beadsS に関しては、急速沈着領域の絶対値が実験値と理論値でよく一致している。しかし、臨界沈着濃度を境に急激に減少する理論予測に対して、実測値はよりなだらかに減少した。この傾向は beadsL の方がより顕著であった。すなわち、濾過理論は急速沈着領域の予測には概ね有効であるが、臨界沈着濃度の推定、およびそれ以下の低塩濃度領域における衝突係数は大幅に過小評価する。このことは、他の多くの研究によっても指摘されている問題である。

この不整合の原因として、表面電位の不均一性、二次極小での沈着、表面の幾何学的な粗さなどが提案されている。Song *et al.*[38] は、理論値に与える表面電位に統計学的な分布を与え無次元沈着速度定数の理論値を算出した。その結果、コロイド粒子、固相表面がそれぞれ負に帯電していたとしても、無次元沈着速度定数が均一な電位を与えた場合よりも大きくなることを明らかにした。また、Hahn & O'Melia[39] は二次極小での沈着も考慮した無次元沈着速度定数を算出し、緩速沈着領域で予測される理論値が実験から求められる値におおむね一致することを示した。しかし、これらの研究結果も、濾過理論による理論値と実験結果の不整合を包括的に解決するには至っていない。

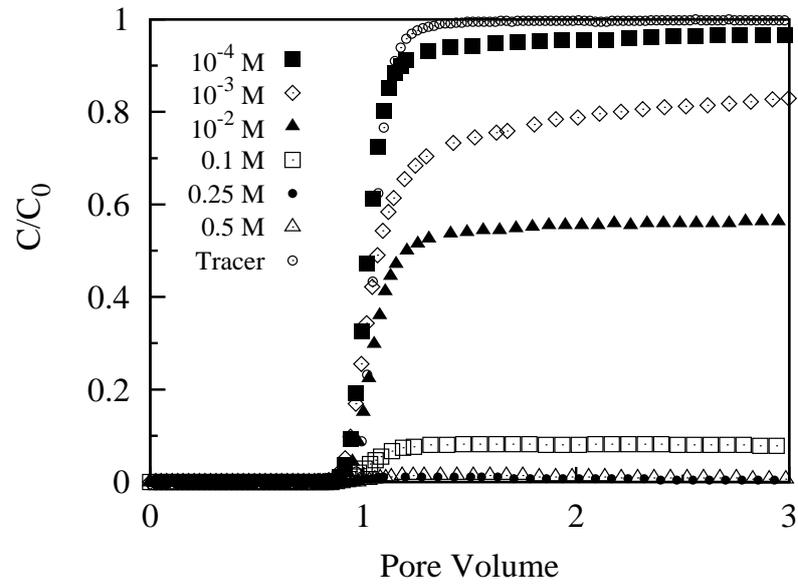


Fig. 3.10: Breakthrough curves of the simple electrolyte (NaNO_3) and of the suspension of PSL particles for various NaCl concentration in the saturated column packed with **0.2 mm** glass beads.

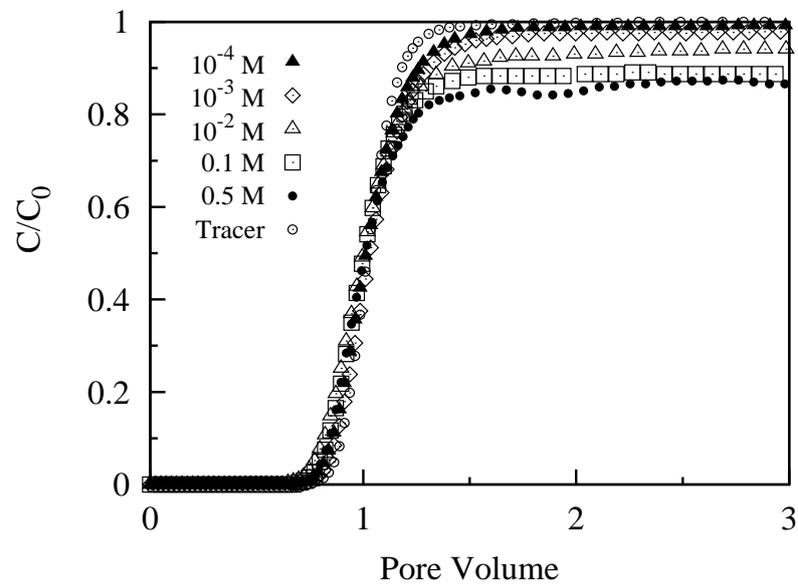


Fig. 3.11: Breakthrough curves of the simple electrolyte (NaNO_3) and of the suspension of PSL particles for various NaCl concentration in the saturated column packed with **1.0 mm** glass beads.

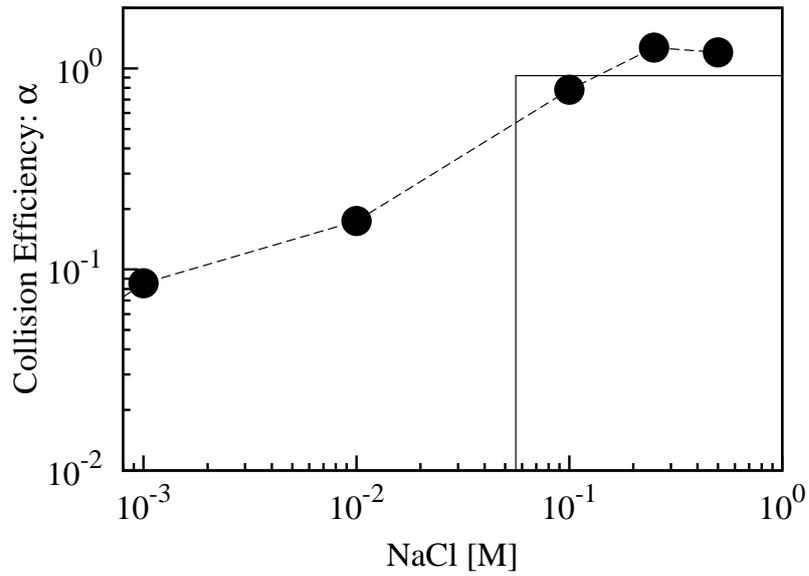


Fig. 3.12: Experimental and predicted collision efficiency and predicted collision efficiency by filtration theory at column packed with beadsS. Theoretical value was calculated with following parameters: colloid particle radius 487 nm, Hamaker Constant 6.5×10^{-20} J, surface charge density of collector and colloids -20 mC/m² and -30 mC/m², collector radius 0.125 mm, approach velocity 1.04×10^{-4} m/s, porosity 0.39.

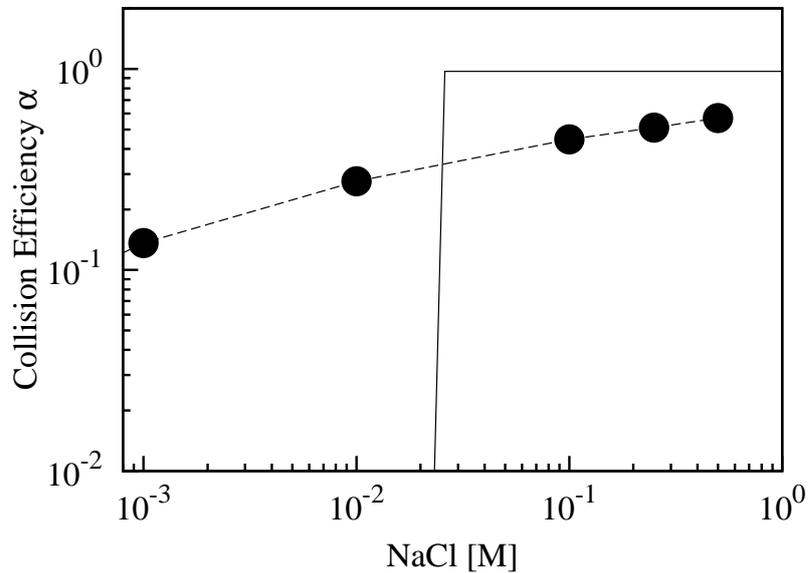


Fig. 3.13: Experimental and predicted collision efficiency and predicted collision efficiency by filtration theory at column packed with beadsL. Theoretical value was calculated with following parameters: colloid particle radius 487 nm, Hamaker Constant 6.5×10^{-20} J, surface charge density of collector and colloids -10 mC/m² and -30 mC/m², collector radius 0.5 mm, approach velocity 1.04×10^{-4} m/s, porosity 0.39.

3.4 まとめ

前章で理論的に導入した衝突係数を実験系で再現するために、顕微鏡電気泳動法で得られた電気泳動移動度をもとに大島の式によって表面荷電密度を明らかにしたポリスチレンラテックス粒子と、流動電位法によって表面荷電密度を推定した2種類の粒径のガラスビーズを用いて、コロイド粒子のカラム通過実験を行った。実験的に求められた衝突係数は、理論予測値と大きくずれが生じることが確認された。特に、臨界沈着濃度以下の塩濃度で、濾過理論が衝突係数を極めて過小評価する問題は、流れ場におけるコロイド粒子の緩速凝集の動力学の応用問題としてとらえられるが、コロイド化学分野において未解決問題の一つとして横たわっている難問であり、今後の重要な研究課題といえる。

第4章

鹿沼土充填カラムにおけるモデルコロイド粒子の輸送

4.1 はじめに

第4章では鹿沼土を用いたコロイド粒子のカラム通過実験を行い、第3章で得たモデル実験系の結果と比較対照しながら、実土壌中でのコロイド粒子の移動特性を解析する。

4.2 実験試料と手法

4.2.1 鹿沼土

Fig.4.1 に、鹿沼土の接写写真(上)と走査型電子顕微鏡写真(下)を示す。Fig.4.1(下)のスケールの傍点はカラム通過実験に供した PSL 粒子の大きさを表している。Fig.4.1(上)より、鹿沼土は土粒子間に粗間隙が存在する粒状構造を持つことが判る。一方、Fig.4.1(下)から鹿沼土の表面には PSL 粒子と同スケールの凹凸や土粒子内部に侵入している細間隙が存在することが判る。透水性の確保に重要な粗間隙と表面化学的性質の出現が発揮されると考えられる細間隙を兼ね備えていると言える。また、鹿沼土には日本の火山灰土壌を特徴付ける粘土鉱物であるアロフェン、イモゴライトが多く含まれている [40]。更に、実験を行う pH 中性付近では、鹿沼土からの懸濁粒子の剥離生成がほとんど起こらず、流出するモデルコロイド粒子の検出を容易にする。以上の理由から、鹿沼土を実験試料として採用することとした。

試料は栃木県芳賀郡二宮町の鹿沼軽石層で深さ 2.5 m ~ 3.5 m から採取し、コロイドの移動に対する粗間隙径の影響を調べるために 0.15 mm ~ 0.4 mm 及び 1.0 mm ~ 2.0 mm の金網で水中ふるいした二種類(以下、それぞれ kanumaS, kanumaL)を用意した。飽和 NaCl 溶液に 24 時間浸漬することで、土壌中のイオンを Na イオンで置換した。

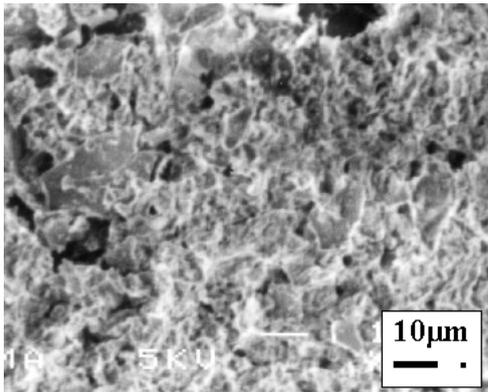
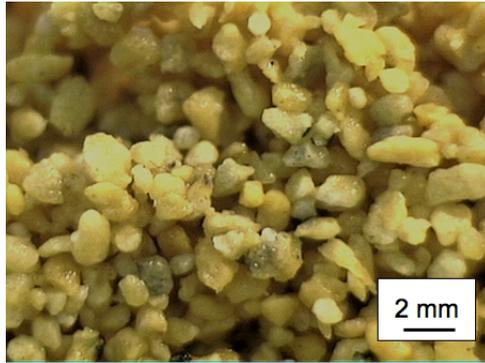


Fig. 4.1: Picture of Kanuma Soil. top: macrophotograph bottom: scanning electron microscope observation.

4.2.2 鹿沼土の表面荷電特性

第3章で示した流動電位法によって、kanumaS, kanumaL の表面荷電特性を測定した。実験手法と解析法は第3章に準ずる。

4.2.3 カラム実験

鹿沼土充填カラムにおける PSL 粒子および硝酸イオンの流出挙動を解析するために、第3章で示したカラム実験装置と同様な実験系をセットアップした。実験条件は Table.4.1 に示す。

Table 4.1: Conditions of column experiments with Kanuma Soil.

	kanumaS	kanumaL
grain size [mm]	sieved 0.15-0.4	sieved 1.0-2.0
dry bulk density [g/cm ³]	0.30 ± 0.03	0.25 ± 0.01
porosity [-]	0.95 ± 0.02	0.93 ± 0.03
flux [cm/s]	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01

火山灰土などの変異荷電を有する土壌では、アニオン吸着あるいはイオン交換反応によって硝酸イオンの移動が遅れることが指摘されている [41] [42]。よって、硝酸イオンが水移動のトレーサーとして適かどうかを確認するために、モデルコロイド粒子の沈着実験に用いるものと同様の kanumaL 充填カラムを作成し、硝酸ナトリウムとトリチウムの混合液 (NaNO₃-³H 混合液) の通過実験を別途行った。実験手順を以下に示す。第3章で述べた手順及び実験器具で鹿沼土充填カラムを作成した。NaNO₃-³H 混合液はペリスタルティックポンプによってカラム下端へと送水される。このときの流量は 5.0 ml/min. (フラックス 0.01 cm/s) である。カラム上部からの流出液はフラクションコレクタに導水され、100 秒間隔で試験管に採取した。採取液の ³H 濃度は液体シンチレータによって、硝酸イオン濃度は紫外可視分光光度計によってそれぞれ測定した。

4.3 結果

4.3.1 鹿沼土のゼータ電位

Fig.4.2 に、流動電位法で決定した kanumaS, kanumaL のゼータ電位を示す。測定された NaCl 濃度範囲において、鹿沼土のゼータ電位はほぼゼロであることが明らかとなった。鹿沼土を構成する主要な粘土鉱物であるアロフェンは、 SiO^- による負電荷、 AlOH_2^+ による正電荷を持つ変異荷電物質である。測定が行われた pH6 付近は、それぞれの解離基が等量となる総電荷零点であることが知られており [40]、本実験で測定された鹿沼土のゼータ電位は、アロフェンの荷電特性が反映された結果と判断される。

4.3.2 鹿沼土充填カラムにおける硝酸イオン及びトリチウムの流出特性

Fig.4.3 は、鹿沼土充填カラム (kanumaL) における $\text{NaNO}_3\text{-}^3\text{H}$ 混合液の通過実験の結果を破過曲線とで表したものである。図より、硝酸イオン、トリチウムの破過曲線はほぼ同様な形状であることが示された。このことから、本実験の条件範囲では、硝酸イオンは吸着あるいはイオン交換反応による遅れの影響はなく、水移動のトレーサーとして適当であると判断された。

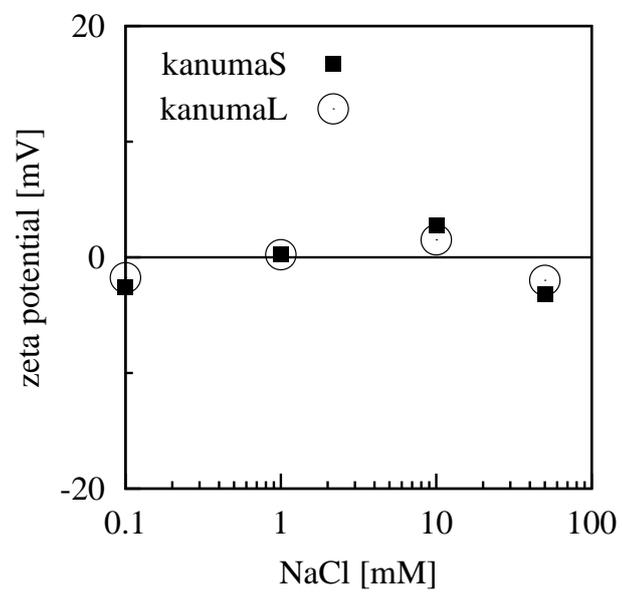


Fig. 4.2: Zeta potential of Kanuma Soil measured with streaming potential method.

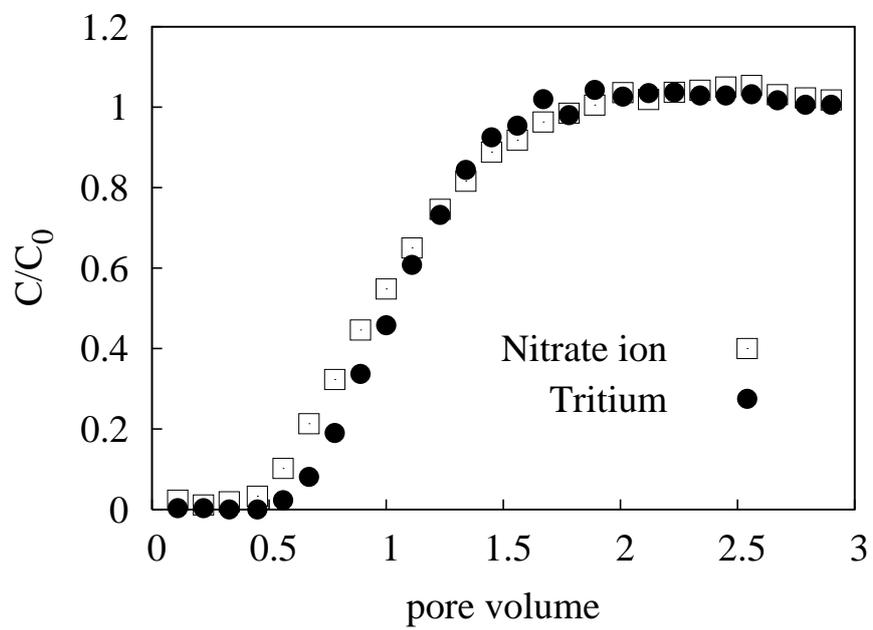


Fig. 4.3: Breakthrough curve of nitrate ion and Tritium through column packed with kanumaL.

4.3.3 鹿沼土充填カラムにおける PSL 粒子の流出特性

鹿沼土を充填したカラムに塩濃度を調整した PSL 懸濁液を流し入れた際の流出応答を破過曲線としてそれぞれ Fig.4.4 , Fig.4.5 に示す.

トレーサーイオンは, kanumaS においては 0.6 PV で流出し始め, 約 1 PV で相対濃度 0.5 となり, 1.3 PV で 1 となった. kanumaL では 0.5 PV で流出し始め, 1 PV で相対濃度 0.5 となり, 2 PV で相対濃度が 1 に達した. 粗間隙が大きいほど, 溶解性塩の破過曲線は早く立ち上がり緩やかな上昇を示すことが報告されている [43] [44]. これらの報告から, 実験で得られた破過曲線の形状は, 粗間隙と細間隙を兼ね備えた鹿沼土の間隙構造を表していると判断される.

両充填カラムにおいて, PSL 粒子は NaCl 溶液よりも早く流出し始めた. また, PSL 懸濁液の塩濃度によって, その流出挙動が変化した. kanumaS では 1.0×10^{-4} M でも流出率が低く, 10×10^{-3} M では全く流出しなかった. 一方, kanumaL では, 1×10^{-4} M から 0.1 M の NaCl 濃度変化に対応して, 破過曲線立ち上がり後の値が減少した. また, PSL 粒子の CCC 以上の塩濃度である 0.2 M では, 立ち上がりの相対濃度は 0.1 M NaCl の場合とほぼ等しいが, 経過時間とともに相対濃度が減少した.

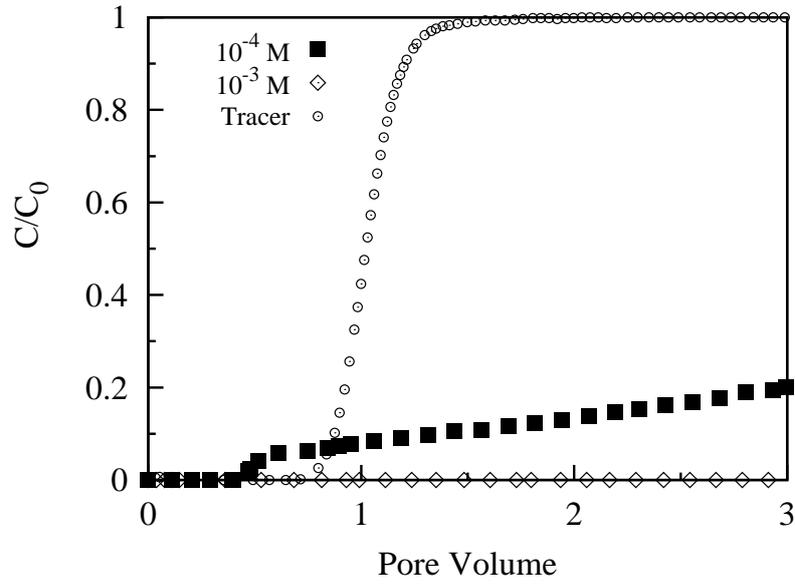


Fig. 4.4: Breakthrough curves of the simple electrolyte(NaCl) and of the suspension of PSL particles with various NaCl concentration in the column packed with 0.15-0.4 mm Kanuma Soil.

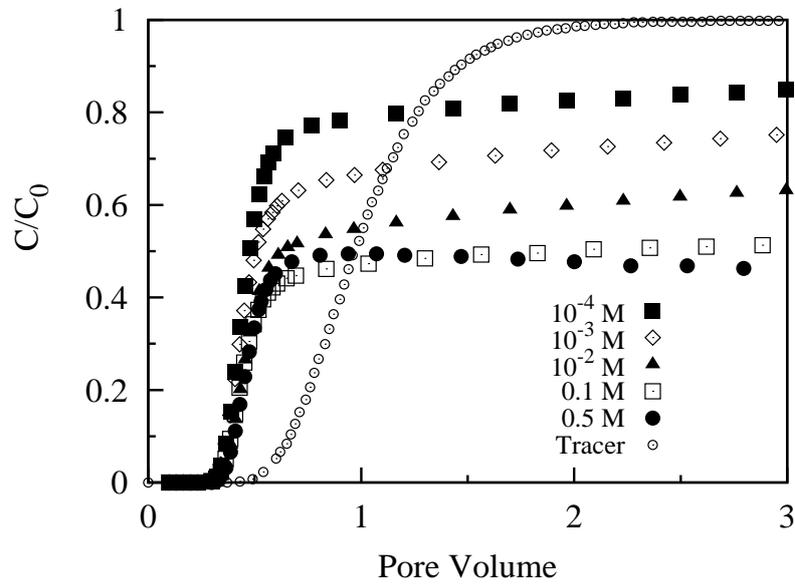


Fig. 4.5: Breakthrough curves of the simple electrolyte(NaCl) and of the suspension of PSL particles with various NaCl concentration in the column packed with 1.0-2.0 mm Kanuma Soil.

4.4 考察

4.4.1 PSL 粒子の流出特性と鹿沼土の表面荷電特性

kanumaL 充填カラムでは、PSL 粒子の最終的な相対濃度は NaCl 濃度の増加に伴い減少した。この傾向は Fig.3.5 に示したコロイド安定性と定性的に大小関係が一致する。すなわち、静水中におけるコロイドの凝集過程と同様、鹿沼土表面に対する PSL 粒子の付着もコロイド安定性によって支配されていることを示唆している。

鹿沼土のゼータ電位は塩濃度によらずにほぼゼロであった。このことは、カラム通過実験において土粒子表面へ PSL 粒子が沈着するときに受ける静電的反発力が、全 NaCl 濃度条件にわたり、非常に弱いことを示すものである。つまり、DLVO 理論より導かれるエネルギー障壁が低く、土粒子表面に衝突した PSL 粒子は容易に沈着する。したがって、PSL 粒子が完全に分散状態にあるような低塩濃度においても、高い捕捉割合が得られたと結論付けられる。また、Song et al.[38] は、負に帯電した表面に正荷電が不均一に分布する充填材表面への負帯電のコロイド粒子の沈着モデルを提案し、充填材の正荷電が多いほど任意の塩濃度における濾過割合が増加することを示した。正負両方の荷電を有する鹿沼土におけるカラム実験結果は、ガラスビーズに比して濾過割合が大きいため、Song et al. のモデルと定性的に一致している。

加えて、SEM での観察から鹿沼土表面に PSL 粒子と同スケールの凹凸が存在することが認められた。これは土粒子の表面近傍に接近した PSL 粒子が突起に衝突したり、隘路に侵入したりして、平滑な表面に比して衝突頻度が高くなることを示唆するものである。

以上のことから、鹿沼土の特徴的な捕捉特性を決定している機構は、その表面電位の低さに加えて、土粒子表面に PSL 粒子と同程度のスケールの凹凸が発達している幾何学的形状にあると判断される。

4.4.2 鹿沼土充填カラムにおけるトレーサー及び PSL 粒子の特徴的な流出パターン

両充填カラムにおいて、PSL 粒子はトレーサーである NaCl より早く流出を開始した。これは流体の平均流速よりも PSL 粒子の平均移動速度が速いことを表している。この現象について、長崎 [45] はサイズ排斥やアニオン排斥を理由に挙げているが概念的解釈にとどまっている。

第 3 章で示すように、細間隙のないガラスビーズを充填したカラムではコロイド粒子の早期流出は認められない。そのため、充填粒子の間隙構造が早期流出の原因と考えられる。ガラスビーズと鹿沼土の間隙構造を比較した場合、最も大きな相違は団粒内細間隙の有無である。鹿沼土にはコロイド粒子と同スケールの細間隙が土壌粒子内に存在しており、水分やイオンは通過できるが PSL 粒子は入り込めない。その結果、PSL 粒子は流体よりも短い距離を移動することとなり流出時間が NaCl よりも早まったと考えられる。粗間隙と細間隙を兼ね備えた特徴的な土壌を用いた本実験でサイズ排斥の影響が明瞭に示された。

また、移動の最も早いコロイド粒子がカラム下端に到達する時間に相当する破過曲線の立ち上がり時期は kanumaS で 0.6 PV、kanumaL で 0.5 PV と土粒子径に対する依存性が大きく表れなかった。このことから、土壌内でのコロイド輸送は粗間隙が主な経路となっており、PSL 粒子の大きさに比べて充分大きな間隙がある場合にはマクロポアが優先的な経路になることが示された。

4.4.3 急速凝集条件下での PSL 相対濃度の経時的変化

0.1 M 以上の NaCl 濃度において、kanumaL 充填カラムで経過時間に対する相対濃度の減少が確認された。これはカラム内の捕捉効率が経時的に増加していることを示唆するものでありライブニングと呼ばれる [10]。このような傾向は CaCl_2 を塩溶液としてガラスビーズ-PSL 粒子を用いて行った飽和カラム実験においても確認されているが、その原因は明らかにされていない [46]。本実験では実験に供した PSL 粒子の CCC を境にこのような現象が生じたことから PSL 粒子の捕捉形態が異なるメカニズムに移行したと考えられた。この現象を更に詳しく解析するために、0.2 M NaCl で、長時間 PSL 懸濁液を流し続けた。その結果、カラム上流部で目詰まりが生じてカラムの透水性が著しく悪化した。終了時のカラムの観察で、カラム上流部の全断面を覆うような白い沈積物が認められたため、一部を採取して顕微鏡観察した (Fig.4.6)。顕微鏡観察より、カラム上層部の沈積物は PSL 粒子の高密度で巨大なフロックであることが明らかとなった。急速凝集条件で流し入れられた PSL 粒子がカラム上層部で直ちにフロックとなり、そのフロックがフィルターの役目を果たして後続の分散した PSL 粒子を次々と捕捉していった結果、カラム上層部全体を覆い流入粒子を全てトラップする膜にまで成長し、最終的には透水性にまで影響を及ぼしたものと考えられる。

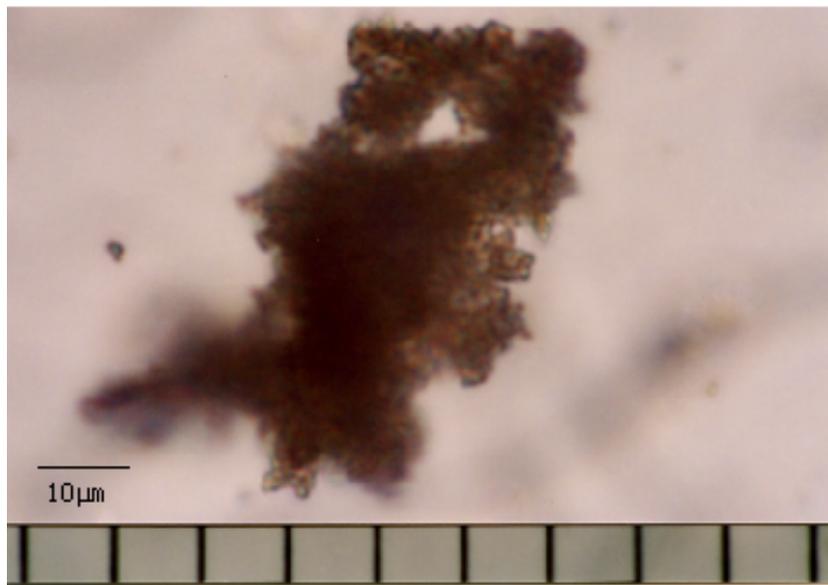


Fig. 4.6: Microphotograph of the sediment of PSL particles deposited on the top layer under the condition of rapid coagulation.

4.5 まとめ

流動電位法でゼータ電位を明らかにした鹿沼土を飽和充填したカラムに、PSL 粒子懸濁液を様々な NaCl 濃度で流し入れ、その流出応答をコロイド粒子及び充填材の表面荷電特性の観点から検討した。鹿沼土充填カラムにおける PSL 粒子の効率的な捕捉機構は、鹿沼土の表面電位がほぼゼロであり土粒子表面と PSL 粒子間の静電的反発力によるエネルギー障壁が低いこと、鹿沼土表面にコロイド粒子と同スケールの凹凸が存在することが主な要因であることが明らかとなった。また、コロイド粒子と同スケールの細間隙及びマクロポアが混在する場合にコロイド粒子が流体よりも早く移動することが示された。

コロイド粒子の急速凝集条件下において、経時的に相対濃度が減少するライブニングが生じることを示し、顕微鏡観察からカラム流入部におけるフロック状の膜形成が原因であることを明らかにした。

第5章

ガラスビーズ充填カラムにおけるフミン酸の輸送

5.1 はじめに

腐植物質が重金属や放射性核種などの多価カチオンあるいは有機系汚染物質と結合して移動することにより、本来、土壌への吸着性が強く地下水中を移動しにくい物質のキャリアとして作用し、汚染範囲の拡大を引き起こす可能性が指摘されている [47], [48], [49]。また、粘土粒子などの無機コロイド表面に付着することにより、それら物質の移動特性を変えることも報告されている [5]。このような化学種や無機コロイドの動態を把握するためには、その基礎として腐植物質そのものの移動特性を解明することが重要である。そのためには、腐植物質の移動特性を決定する物理化学的性質の把握が欠かせない。

腐植物質はその分離操作上、pH 2 以下で沈殿する分画をフミン酸、沈殿しない分画をフルボ酸と呼んでいるが、それらは単体の化合物ではなく、種々の分子量、異なる構造や官能基を有する有機高分子の混合物である。そのため、コロイド化学的なアプローチからその物理化学的な特性を機能的に把握しようという試みがなされてきた。

Ghosh and Schinitzer[50] は、腐植物質濃度・pH・イオン強度をパラメータとして、毛管粘度測定法により、その高分子構造を推定した。すなわち、腐植物質濃度が高いか、pH が低いか、イオン強度が高い条件下では、フミン酸は硬質な球状コロイドとなり、その逆の条件では可塑性の直鎖状ポリマーとなると結論づけた。Visser[51] はフミン酸およびフルボ酸に対して限外濾過膜を用いた分子量分画を施した上で、分画試料ごとの毛管粘度法による粘度測定を行い、濾過膜の孔径に対応した実際の分子量を推定した。

Tipping and Ohnstad[52] は、天然から抽出した数種類の腐植物質に対してカルシウム塩を添加したときの溶解度を観察し、pH および腐植物質の種類によらず、 Ca^{2+} イオン濃度が概ね 10^{-3} M 以上においてその溶解度が低下し、沈殿物が形成されることを示した。Tombacz and Meleg[53] は、NaCl 濃度・pH をパラメータとしたフミン酸の凝集実験を行い、その臨界凝集濃度を測定した。その結果をフミン酸の伝導度滴定と電位差滴定の結果から解離基モデルによって予測される NaCl 濃度・pH を関数とする理論的な表面電位と比較し、フミン酸の表面電位が -25mV 以下となると凝集沈殿することを見いだした。Temminghoff et al.[14] は、一価から三価の陽イオンを用いてフミン酸の凝集実験を行い、価数が大きいほど、より低い塩濃度でフミン酸が凝集することを示した。また、Weng et al.[47] は、フミン酸の凝集分散挙動がカチオンの取着量ではなく、カチオンの取着量で決まる表面電位と相関があることを示した。これらの結果はいずれもフミン酸の凝集分散挙動がコロイドの安定性を記述した DLVO 理論と定性的に一致することを示すものである。さらに、Temminghoff et al.[14] は土壌充填カラムでのフミン酸通過実験を行い、Ca を添加

することでフミン酸の流出量が大きく減少することを示し、フミン酸の移動特性にコロイド安定性が関与していることを示唆した。

Hosse and Wilkinson[54] は、毛管電気泳動法を用いてフミン酸及びフルボ酸の電気泳動移動度から見積もられるゼータ電位と拡散係数から推定される流体力学的半径を pH とイオン強度の関数として測定した。その結果、pH 6 以下ではゼータ電位は顕著に減少すること、pH 5 以下でも流体力学的半径の顕著な増加は認められず、従来示されていたようなフミン酸の凝集はほとんど起きていないこと、NaCl 濃度が 0.18 M 以上では、ガラス毛管の側面にフミン酸が付着することを示した。Duval et al.[55] はフミン酸の電気泳動移動度を大島の柔らかい粒子理論によって解析し、フミン酸がイオン透過性のコロイド粒子とみなすことができるかと結論づけた。そこで本章では、これらの結果を踏まえて、フミン酸のガラスビーズ充填カラムにおける移動特性をコロイド安定性の観点から、濾過理論に基づいて定量的に解析することを目的とする。

5.2 実験試料と手法

5.2.1 カラム充填材

第 3 章で述べた直径 0.25 mm のガラスビーズ (beadsS) を用いた。

5.2.2 フミン酸の精製

Aldrich 社から購入したフミン酸を以下の手順で精製した [56]。約 30 g のフミン酸を 0.1 M NaOH 溶液に溶解させた。3,000 rpm で 30 分間遠心分離を行って、沈殿するヒューミンを除去し、上澄み液を採取した。上澄み液を HCl 溶液で pH 1 に調整し、24 時間静置した。再び 3,000 rpm で 30 分間遠心分離を行い、沈殿するフミン酸を得た。再び、フミン酸を 0.1 M NaOH 溶液に溶解させ、0.3 M の塩化ナトリウムを添加した。ここで、NaCl の添加は、イオン交換によりフミン酸の官能基を Na 化するためである。その後、更なる精製のために、上記の操作を再び繰り返し、沈殿したフミン酸を採取した。得られたフミン酸を HCl 溶液 0.1 M と HF 溶液 0.3 M の混酸に懸濁させ、24 時間振盪した。遠心分離後、上澄み液を除去し、沈殿するフミン酸を NaOH 溶液に溶解させた。再び混酸処理を行い、NaOH 溶液に溶解させた後、限外濾過膜を用いた濾過洗浄で塩分を除去した。更に、限外濾過膜を用いて、分子量 10 万～30 万 Daltons の球形蛋白質に相当する大きさのフミン酸に分画し、その後、凍結乾燥した。

5.2.3 分画フミン酸の官能基割合の推定

CPMAS ^{13}C -NMR 法によって、分画フミン酸の官能基割合の推定を行った。Fig.5.1 にスペクトル分析の結果、Table.5.1 にスペクトル分析から推測されるフミン酸の官能基割合を示す。分画されたフミン酸は相対的に飽和脂肪族炭素に富んでいることが判る。

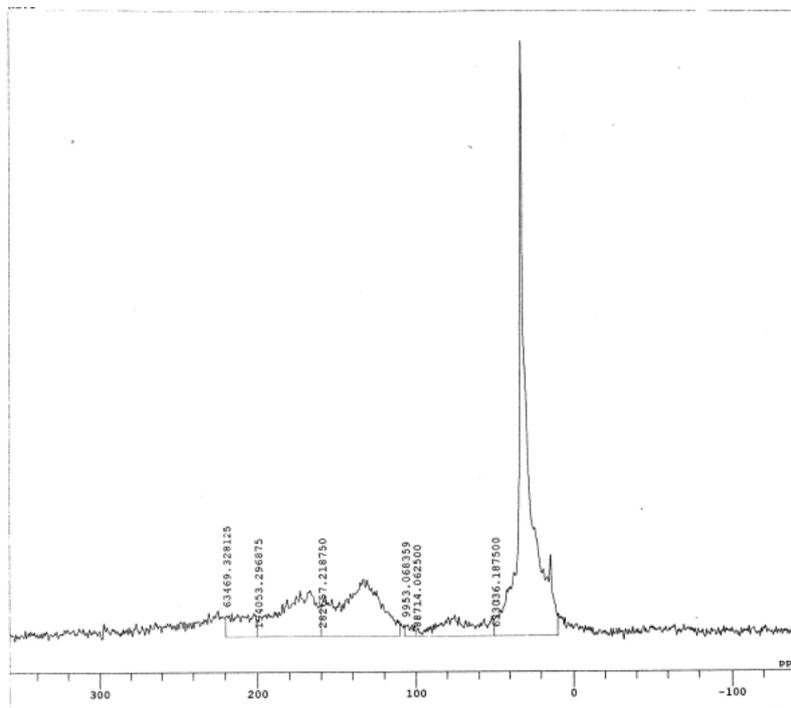


Fig. 5.1: CPMAS ^{13}C -NMR spectra of the fractionated humic acid [57].

Table 5.1: Functional groups of humic acid indicated by ^{13}C -NMR spectral structures [57].

Functional group	Chemical Shift	Spectrum Area (%)
Aliphatic C	10 - 50	49.8
<i>o</i> -alkyl	50 - 100	7.0
-CH ₂ OH	100 - 107	0.8
C=C & Aromatic C	110 - 160	22.2
-COOH	160 - 200	15.2
Carbonyl C	200 - 220	5.0

5.2.4 粘度測定によるフミン酸の流体力学的半径の決定

分画フミン酸の流体力学的半径を見積もるために、キャノン-フェンスケ型毛管粘度計を用いた粘度測定を行った [58], [59]. フミン酸を剛体球と仮定すると, Einsterin の粘度式

$$\frac{\eta_{HA}}{\eta_0} = \eta_{rel} = 1 + 2.5V_{HA} \quad (5.1)$$

が成り立つ. ここで, フミン酸の粘度 η_{HA} , 溶媒の粘度 η_0 , 相対粘度 η_{rel} , 剛体球に対する形状係数 2.5, フミン酸の体積分率 V_{HA} である. それぞれの粘度 η_{HA}, η_0 は, 粘度計の毛管部の通過時間 (それぞれ t_{HA}, t_0) と比例関係にあり, $\eta_{HA}/\eta_0 = t_{HA}/t_0$ から相対粘度が算定される. また, 体積分率 V_{HA} は, $4\pi R_H^3 c N_A / 3M$ で表される. R_H はフミン酸の流体力学的半径, c はフミン酸濃度, N_A はアボガドロ定数, M はフミン酸の分子量である. 一方, $(\eta_{rel} - 1)/c$ は還元粘度 η_{red} と呼ばれる. $c \rightarrow 0$ における還元粘度は固有粘度 $[\eta]$ を示し, フミン酸の流体力学的半径と関係付けられる. 即ち,

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{rel} - 1}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = [\eta] = 2.5(4\pi R_H^3 N_A / 3M) \quad (5.2)$$

したがって, 還元粘度をフミン酸濃度の関数として測定し, 還元粘度を $c \rightarrow 0$ に外挿することで, 固有粘度が実験的に求められる.

更に, 高分子溶液の固有粘度と高分子分子量の間には Mark-Houwink の関係

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (5.3)$$

が成り立つことが知られている. Visser[51] は分画分子量ごとのアルドリッチフミン酸の固有粘度を測定し, $K=7.776 \times 10^{-4}$, $\alpha=0.34$ を得た. したがって, (5.3) 式を (5.2) 式に組み込むことにより, フミン酸の流体力学的半径が推定される.

なお, 測定に際しては, フミン酸溶液を pH5.0, NaCl 濃度 0.1 M に調整して行った.

5.3 実験結果

5.3.1 フミン酸の流体力学的半径

Fig.5.2 に粘度測定から求められた還元粘度をフミン酸濃度の関数として示す. 最小二乗法から得た切片より, フミン酸の固有粘度は 5.06 と判断された. (5.2) 式, (5.3) 式にこの結果を代入することで, フミン酸の流体力学的半径は 5.6nm と実験的に求められた.

5.3.2 フミン酸のカラム通過実験

Fig.5.3 にガラスビーズ充填カラムにおける様々な NaCl 濃度でのフミン酸の破過曲線を示す.

凡例は試料溶液の NaCl 濃度である. 0.1 M から 0.7 M の NaCl 濃度において, C_f/C_0 は NaCl 濃度が増加するほど低下した. 一方, 0.7 M 以上の NaCl 濃度では, ほぼ同パターンの破過曲線が得られた. NaCl 濃度の増加によりガラスビーズに対するフミン酸の沈着率が増加したのは, NaCl 濃度の増加でガラスビー

ズ及びフミン酸の表面近傍に形成される拡散電気二重層が圧縮され、フミン酸-ガラスビーズ表面間の静電的反発力が減少したためであると考えられる。

Fig.5.4 に CaCl_2 共存下でフミン酸の破過曲線を示す。NaCl 共存下と同様に、イオン強度の増加に伴って、相対濃度の到達値は減少した。しかしながら、その変化を与えた CaCl_2 の濃度範囲は 10^3M オーダーと NaCl 共存下に比べ、2 オーダー小さい領域であった。

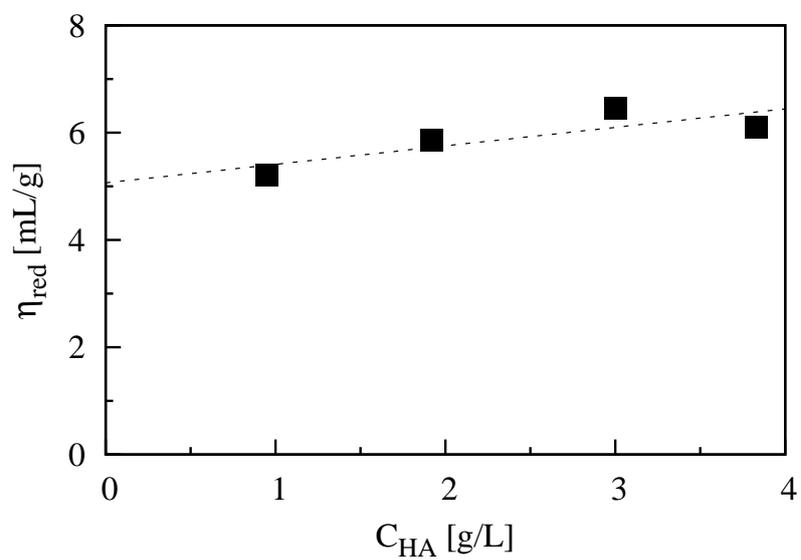


Fig. 5.2: Reduced viscosity of humic acid as a function of its concentration. The line is fitted by linear least-squares method. The interception yields intrinsic viscosity $[\eta]=5.06$.

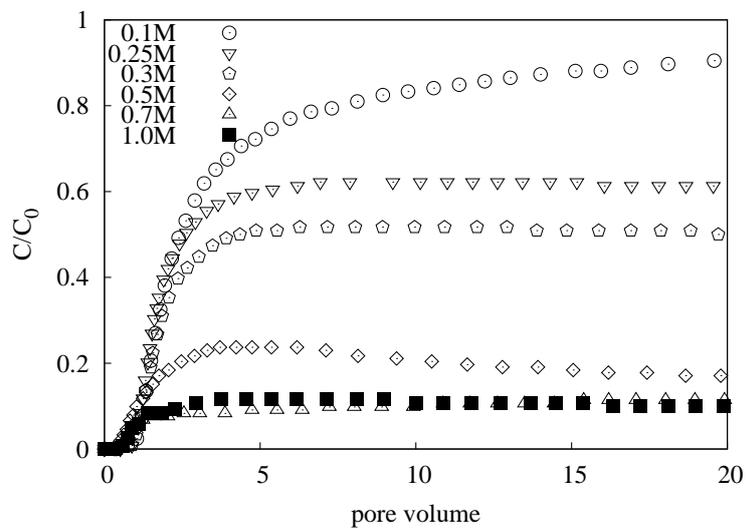


Fig. 5.3: Breakthrough curve of humic acid through the column packed with glass beads on various NaCl concentraion.

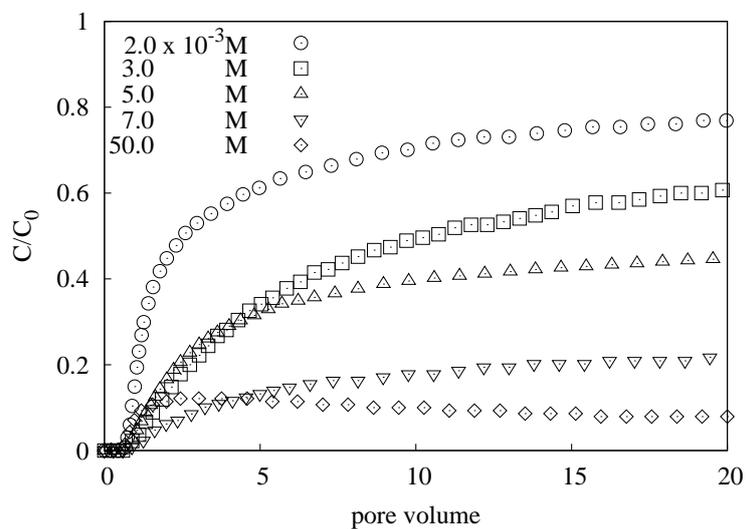


Fig. 5.4: Breakthrough curve of humic acid through the column packed with glass beads on various CaCl₂ concentraion.

5.4 考察

5.4.1 フミン酸の衝突係数

カラム沈着実験より得られた結果から、(2.16)式をもとに無次元沈着速度係数を求めた。また、衝突係数は緩速沈着速度と急速沈着速度の比

$$\alpha = \frac{\eta}{\eta_{fast}} \quad (5.4)$$

から衝突係数を実験的に決定できる。

Fig.5.5, Fig.5.6 にそれぞれナトリウム共存下、およびカルシウム共存下での衝突係数と無次元沈着速度をそれぞれのイオン強度の関数として示す。第一 y 軸が衝突係数、第二 y 軸が無次元沈着速度定数である。

Na 系では塩濃度約 0.8M 付近で明瞭な臨界沈着濃度が観察され、塩濃度が低下するに従って、衝突係数も log-log プロットで直線的に減少した。Ca 系でも傾向は同じであるが、その臨界沈着濃度は約 0.008M と Na 系より 2 オーダー低い値となった。この結果は、フミン酸のカラム移動特性が Shltz-Hardy 則にしたがうことを強く示唆するものである。すなわち、有機高分子であるフミン酸もサブミクロンオーダーの通常のコロイド粒子と同じような移行挙動を示すということであり、フミン酸の移動特性の解析に対してコロイド安定性からのアプローチが有効であることが示された。

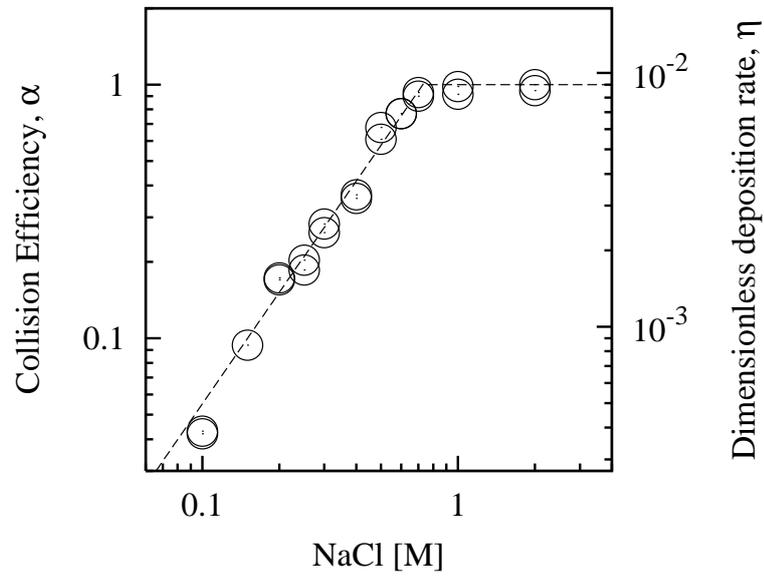


Fig. 5.5: experimental collision efficiency of humic acid as a function of NaCl concentraion.

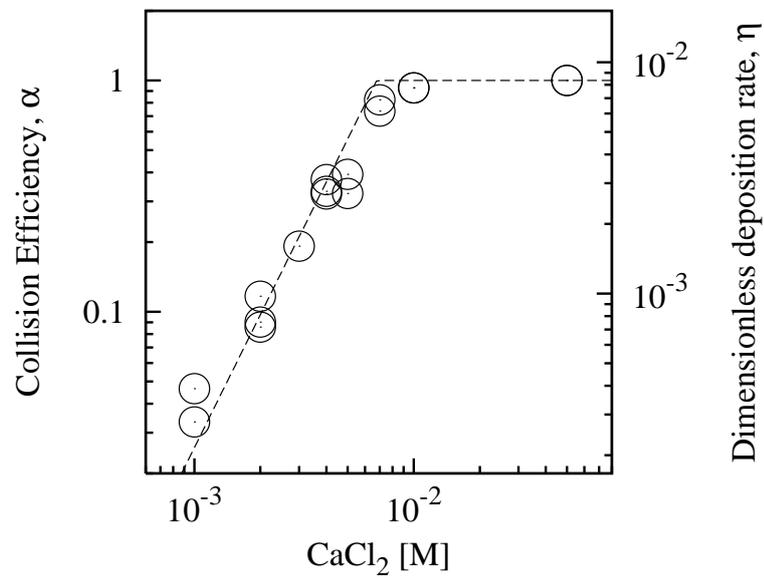


Fig. 5.6: experimental collision efficiency of humic acid as a function of CaCl₂ concentraion.

5.5 まとめ

土壌中における無機-有機複合コロイドの移動特性を明らかにする基礎的な立場から、NaCl および CaCl₂ を共存させてガラスビーズ充填カラムにおけるフミン酸の通過特性を調べ、実験的に衝突係数を算出し、コロイド安定性の観点から解析した。その結果、NaCl 濃度および CaCl₂ 濃度の変化にともなって、衝突係数はコロイド安定性にしたがって変化した。すなわち、明瞭な臨界沈着濃度が得られ、それ以上のイオン強度では衝突係数が 1 となる急速沈着領域、それ以下では、イオン強度と衝突係数の対数値が直線関係となる緩速沈着領域が得られた。このことは、巨大分子の集合体とされるフミン酸の移動挙動をコロイド科学的観点から解析できることを示唆するものである。

濾過理論によって、無次元沈着速度定数および衝突係数の理論値との比較が今後の研究の展開として望まれるが、その際に要求されるフミン酸の表面電位は、フミン酸の物理モデルの不確かさから、実験的に一意に決定することは困難であるとされており [60]、今後の重要な研究課題であると考えられる。

第6章 総括と今後の課題

土壤中におけるコロイド粒子の移行挙動のメカニズムを明らかにする観点から、鹿沼土とガラスビーズを供試土壌としたカラム実験を行った。そして、ガラスビーズ充填カラムに関しては、濾過理論を用いて解析し、鹿沼土充填カラムでの実験結果と比較検討と行った。またフミン酸の移動特性を濾過理論で解析することにより、その移動特性がコロイド安定性に強く従うことが明らかとなった。

第1章では、本研究の背景と目的を述べた。土壌・地下水汚染におけるコロイド促進型輸送の重要性を指摘し、その研究史を整理し、現状での問題点を探った。そして、これらの問題の解決には、特殊性を考慮した試料と理論検証可能な標準試料を用い、常に比較対照して実験的に検討する必要があることを述べた。また、有機コロイドの移動特性をコロイド安定性の観点から解析した研究の必要性も示した。

第2章では、土壤中におけるコロイド粒子の移動現象の理論的背景となる濾過理論とコロイドの安定性の理論を整理した。そして、固相平板-球粒子の間に働くポテンシャルエネルギー、コロイド粒子の移動現象を定量的に記述するための重要なパラメータである「無次元沈着速度定数」の理論値を算出した。

第3章では、流動電位法でゼータ電位を明らかにしたガラスビーズを飽和充填したカラムに、顕微鏡電気泳動法によりゼータ電位を測定したPSL粒子懸濁液を様々なNaCl濃度で流し入れ、その流出応答をコロイド粒子及び充填材の表面荷電特性の観点から検討した。そして、カラム沈着実験の結果から沈着速度定数を実験的に算出し、第2章で示した濾過理論から得られる理論値と比較した。その結果、現在の濾過理論では実験結果に対して、大きく過大評価することが確認され、今後明らかにすべき重要な研究課題であることを示した。

第4章では、流動電位法でゼータ電位を明らかにした鹿沼土を飽和充填したカラムに、様々な塩濃度に調整したPSL懸濁液を流し入れ、その流出特性を第3章のモデル実験系と比較検討した。その結果、鹿沼土充填カラムはPSL粒子を効率的に捕捉することが示された。この捕捉機構は、鹿沼土の表面電位がほぼゼロであり土粒子表面とPSL粒子間の静電的反発力によるエネルギー障壁が低いこと、鹿沼土表面にコロイド粒子と同スケールの凹凸が存在することが主な要因であることが明らかとなった。

またPSL粒子の急速凝集条件下において、経時的に相対濃度が減少するライブニングが生じることを示し、顕微鏡観察からカラム流入部におけるフロック状の膜形成が原因であることを明らかにした。

第5章では、土壤中における無機-有機複合コロイドの移動特性を明らかにする基礎的な立場から、NaClおよびCaCl₂を共存させてガラスビーズ充填カラムにおけるフミン酸の通過特性を調べ、実験的に衝突係数を算出し、コロイド安定性の観点から解析した。その結果、NaCl濃度およびCaCl₂濃度の変化にともなって、衝突係数はコロイド安定性にしたがって変化した。すなわち、明瞭な臨界沈着濃度が得られ、それ

以上のイオン強度では衝突係数が1となる急速沈着領域，それ以下では，イオン強度と衝突係数の対数値が直線関係となる緩速沈着領域が得られた．この結果から，巨大分子の集合体とされるフミン酸をコロイド粒子として認識し，その移動挙動をコロイド科学的観点から解析する有用性が提示されたといえる．現段階ではフミン酸の表面電位の正確な評価法が確立しておらず，コロイド粒子の移動現象を解析する上で重要な指標であるフミン酸の沈着速度の理論的予測を行うことはできなかった．フミン酸の妥当な物理モデルを探索し，そのモデルに基づいて表面荷電特性を把握することで，移動特性との関係をも明らかにすることが今後の研究展開として望まれる．

謝辞

本研究をすすめるにあたり、本当に多くの方々の支えがありました。記してここに感謝の念を表します。

- 指導教官である足立泰久准教授には、学群生時分に研究室の門を叩いてから現在に至まで、長年にわたるご指導を賜りました。こうして、博士論文をまとめることができたのも、深い洞察のもとに選定した研究テーマあってこそだと感じています。また、ともすれば脱線気味になる研究方向を修正し、多くの励ましをいただきました。
- 本論文の審査にあたっては、佐藤政良教授をはじめとする東照雄教授、中谷清治准教授の先生方に、論文校閲・口頭審査を通して、的確なご指導とご助言とを賜りました。
- 日本原子力研究開発機構の田中忠夫氏には、新たに腐植物質を研究するチャンスを与えていただき、その精製法から分析法までご指導いただきました。
- 岩手大学の小林幹佳准教授には、いつも的確なアドバイスを羅針盤のように示していただき、多くの励ましを与えていただきました。
- 東京大学の斉藤拓巳助教には、腐植物質のスペシャリストとしてたくさんの指導をいただきました。
- 仲間に恵まれた研究室生活でした。青木さん、古賀さん、坂入、福原君、小林君、加藤君、土田君、深澤君、元祖内田君、稲田さん、渡久地さん、日下君、白鳥君、斉藤君、内田君、原君、渡辺君、熊谷君、辻本さん。皆で作り上げ、そしてこれからも皆で支えて行く研究室です。
- 同輩の小林剛、河野賢、藤井達也の友人の存在は、同じ目標を目指す仲間として、相談相手として、遊び仲間として、刺激に、励みに、そして憩いとなりました。
- 最後に、筆者を陰に日向に支えてきてくれた両親・姉妹・祖父母に心から感謝申し上げます。

*なお、本研究の一部は、日本学術振興会特別奨励費（19-1667 代表 山下祐司）日本原子力研究開発機構特別研究生制度の補助を受けた。記して謝意を示します。

参考文献

- [1] J.F. McCarthy and J.M. Zachara. Subsurface transport of contaminants - mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 23, pp. 496–502, 1989.
- [2] G.G. Eichholz, B.G. Wahlig, G.F. Powell, and T.F. Craft. Subsurface migration of radioactive waste materials by particulate transport. *Nucl. Technol.*, Vol. 58, pp. 511–520, 1982.
- [3] A.J.A. Vinten and P.H. Nye. Transport and deposition of dilute colloidal suspensions in soils. *J. Soil Sci.*, Vol. 36, pp. 531–541, 1985.
- [4] 北原文雄. コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着. 東京化学同人, pp. 3, 1995.
- [5] R. Kretzschmar, W.P. Robarge, and A. Amoozegar. Influence of natural organic matter on colloid transport through saprolite. *Water. Resour. Res.*, Vol. 31, pp. 435–445, 1995.
- [6] J. N. Israelachvili, 近藤保/大島広行訳. 分子間力と表面力. 朝倉書店, pp. 205, 第2版, 1996.
- [7] J.N. Ryan and M. Elimelech. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids Surf. A*, Vol. 107, pp. 1–56, 1996.
- [8] R. Kretzschmar, M. Borkvec, D. Grolimund, and M. Elimelech. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Adv. Agron.*, Vol. 66, pp. 121–194, 1999.
- [9] T.K. Sen and K.C. Khilar. Review on subsurface colloids and colloids-associated contaminant transport in saturated porous media. *Adv. Colloid Interface. Sci.*, Vol. 119, pp. 71–96, 2006.
- [10] K.M. Yao, M.T. Habibian, and C.R. O'Melia. Water and waste water filtration: Concepts and applications. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 5, No. 11, pp. 1105–1112, 1971.
- [11] J.A. Fitzpatrick and L.A. Spielman. Filtration of aqueous latex suspensions through beds of glass beads. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 43, No. 2, pp. 350–369, 1973.
- [12] M. Elimelech and C.R. O'Melia. Effect of particle size on collision efficiency in the deposition of brownian particles with electrostatic energy barriers. *Langmuir*, Vol. 6, pp. 1153–1163, 1990.

- [13] R. Kretzschmar, K. Barmettler, D. Grolimund, Y.D. Yan, M. Borkvec, and H. Sticher. Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media. *Water Resour. Res.*, Vol. 33, No. 5, pp. 1129–1137, 1997.
- [14] E.J.M. Temminghoff, S.E.A.T.M. van der Zee, and F.A.M. de Haan. Effects of dissolved organic matter on the mobility of copper in a contaminated sandy soil. *Europ. J. Soil Sci.*, Vol. 49, pp. 617–628, 1998.
- [15] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, and R. A. Williams. *Particle Deposition and Aggregation - Measurement, modeling and simulation-*. Butterworth-Heinemann, pp2, 1995.
- [16] T. Iwasaki. Some notes on sand filtration. *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol. 29, pp. 1591–1602, 1937. The origion of filtration theory.
- [17] V. G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice Hall, 1962.
- [18] J. Happel. Viscous flow in multiparticle systems: Slow motion of fluids relative to beds of spherical particles. *AIChE J.*, Vol. 4, pp. 197–201, 1958.
- [19] R. Pfeffer and J. Happel. An analytical study of heat and mass transfer in multiparticle systems at low Reynolds numbers. *AIChE J.*, Vol. 10, pp. 605–611, 1964.
- [20] R. Rajagopalan and C. Tien. Trajectory analysis of deep bed filtration with the sphere-in-cell porous media model. *AIChE J.*, Vol. 22, pp. 523–533, 1976.
- [21] C. Tien. *Granular filtration of aerosols and hydrosols*. Butterworths., 1989.
- [22] K.E. Nelson and T.R. Ginn. Colloid filtration theory and the happel sphere-in-cell model revisited with direct numerical simulation of colloids. *Langmuir*, Vol. 21, pp. 2173–2184, 2005.
- [23] B. E. Logan, D. G. Jewett, R. G. Arnold, E. J. Bouwer, and C.R. O’Melia. Clarification of clean-bed filtration models. *J. Environ. Eng.*, Vol. 121, pp. 869–873, 1995.
- [24] L.A. Spielman and S.K. Friedlander. Role of the electrical double layer in particle deposition by convective diffusion. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 46, No. 1, pp. 22–31, 1974.
- [25] B. Dahneke. Diffusional deposition of particles. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 48, pp. 520–522, 1974.
- [26] H. Ohshima. *Theory of colloid and interfacial electric phenomena*. Elsevier, p1, 2006.
- [27] R. Hogg, T.W. Healy, and D.W. Fuerstenau. Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Trans. Faraday. Soc.*, Vol. 62, pp. 1638–1651, 1966.
- [28] E.J.W. Verwey and J.Th.G. Overbeek. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, 1948.

- [29] G. R. Wiese and T.W. Healy. Effect of particle size on colloid stability. *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 66, pp. 490–499, 1970.
- [30] S. Usui. Interaction of electrical double layers at constant surface charge. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 44, pp. 107–113, 1973.
- [31] A. Kotea, K. Furusawa, and Y. Takeda. Colloid stability and coagulation rate of polystyrene latex particles in a turbulent flow. *Kolloid Z. Z. Porym.*, Vol. 73, pp. 177–181, 1970.
- [32] Y. Adachi and M. Kamiko. Sedimentation of a polystyrene latex floc. *Powder Tech.*, Vol. 78, pp. 129–135, 1994.
- [33] 宮原和己, 足立泰久, 中石克也. モンモリロナイト懸濁液の凝集速度測定に対する光学的手法の有効性の検討. 農業土木学会論文集, Vol. 195, pp. 69–75, 1998.
- [34] R.W. O'Brien and L.R. White. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 2, No. 74, pp. 1607–1626, 1978.
- [35] K. Furusawa, H. Sasaki, and T. Nashma. *Electrical phenomena at interfaces: Chapter9 Electro-osmosis and streaming potential measurements*. Marcel Dekker, Inc., 1998.
- [36] R.H. Ottewill and J.N. Shaw. Electrophoretic studies on polystyrene latices. *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 37, pp. 133–142, 1972.
- [37] P.H. Wiersema, A.L. Loeb, and J.Th.G. Overbeek. Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 22, No. 1, pp. 78–99, 1966.
- [38] L. Song, P.R. Johnson, and M. Elimelech. Kinetics of colloid deposition onto heterogeneously charged surfaces in porous media. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, pp. 1164–1171, 1994.
- [39] M. W. Hahn and C.R. O'Melia. Deposition and reentrainment of brownian particles in porous media under unfavorable chemical conditions: some concepts and applications. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, pp. 210–220, 2004.
- [40] 軽部重太郎, 杉本英夫, 藤平雅己, 中石克也. アロフェンとイモゴライトの分散凝集と荷電特性. 農業土木学会論文集, Vol. 1896, pp. 103–110, 1998.
- [41] M.T.F. Wong, R. Huges, and D.L. Rowell. Retarded leaching of nitrate in acid soils from the tropics: measurement of the effective anion exchange capacity. *J. Soil Sci.*, Vol. 41, pp. 655–663, 1990.
- [42] N.P. Qafoku, M.E. Sumner, and D.E. Radcliffe. Anion transport in columns of variable charge subsoils: Nitrate and chloride. *J. Environ. Qual.*, Vol. 29, pp. 484–493, 2000.

- [43] 佐藤健, 碓井洋介, 棚橋秀行, 柴田雅夫. 破過曲線から推定できる溶解性汚染物質の土中移動特性. 土と基礎, Vol. 47, pp. 9–12, 1999.
- [44] 石黒宗秀. 土壌中の溶質移動におよぼす粗間隙の影響. 土壤肥料学会誌, Vol. 43, No. 349–356, 1994.
- [45] 足立泰久, 岩田進午 (編) . 土のコロイド現象. 学会出版センター, 1, 2003.
- [46] M. Elimelech and C.R. O'Melia. Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, pp. 1528–1536, 1990.
- [47] L. Weng, E.J.M. Temminghoff, and W. H. van Riemsdijk. Interpretation of humic acid coagulation and soluble soil organic matter using a calculated electrostatic potential. *Europ. J. Soil Sci.*, Vol. 53, pp. 575–587, 2002.
- [48] T. Tanaka, Y. Sakamoto, M. Mukai, T. Maeda, and S. Nakayama. Influence of humic substances on the ^{63}Ni migration through crushed rock media. *Radiochim. Acta.*, Vol. 92, pp. 725–729, 2004.
- [49] 福嶋正巳. 有害化学物質キャリアーおよびプールとしての腐植物質の機能. 水環境学会誌, Vol. 27, pp. 82–85, 2004.
- [50] K. Ghosh and M. Schnitzer. Macromolecular structures of humic substances. *Soil Sci.*, Vol. 129, pp. 266–276, 1980.
- [51] S. A. Visser. Viscosimetric studies on molecular weight fractions of fulvic and humic acids of aquatic, terrestrial and microbial origin. *Plant and Soil*, Vol. 87, pp. 209–221, 1985.
- [52] E. Tipping and M. Ohnstad. Aggregation of aquatic humic substances. *Chem. Geol.*, Vol. 44, pp. 349–357, 1984.
- [53] E. Tombacz and E. Meleg. A theoretical explanation of the aggregation of humic substances as a function of pH and electrolyte concentration. *Org. Geochem.*, Vol. 15, pp. 375–381, 1990.
- [54] M. Hosse and K. J. Wilkinson. Determination of electrophoretic mobilities and hydrodynamic radii of three humic substances as a function of pH and ionic strength. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 35, pp. 4301–4306, 2001.
- [55] J. F. L. Duval, K. J. Wilkinson, H. P. van Leeuwen, and J. Buffle. Humic substances are soft and permeable: Evidence from their electrophoretic mobilities. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 39, pp. 6435–6445, 2005.
- [56] K. Nash, S. Fried, A. M. Friedman, and J. C. Sullivan. Redox behavior, complexing, and adsorption of hexavalent actinides by humic acid and selected clays. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 15, pp. 834–837, 1981.

- [57] T. Tanaka, S. Nagao, and H. Ogawa. Correlation between molecular size and functional groups of humic acid on the complexation with ^{237}Np , ^{238}Pu and ^{241}Am . *Nippon Genshiryoku Kenkyujo JAERI Conf.*, pp. 651–658, 2002.
- [58] M. Kawahigashi, H. Sumida, and K. Yamamoto. Size and shape of soil humic acids estimated by viscosity and molecular weight. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 284, pp. 463–469, 2005.
- [59] M. J. Avena, A. W. P. Vermeer, and L. K. Koopal. Volume and structure of humic acids studied by viscometry pH and electrolyte concentration effects. *Colloids Surf. A*, Vol. 151, pp. 213–224, 1999.
- [60] T. Saito, S. Nagasaki, S. Tanaka, and L. K. Koopal. Electrostatic interaction models for ion binding to humic substances. *Colloids Surf. A*, Vol. 265, pp. 104–113, 2005.