

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K15343

研究課題名(和文)イモゴライト-腐植複合体が示す土壌物理現象のコロイド界面化学に基づく理解

研究課題名(英文)Understanding of soil physics phenomena of Imogolite-humic substances complex from a standpoint of colloid and interface science

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文):火山灰土壌は植生の腐朽によって生じた多量の腐植を蓄積するため、粘土鉱物の性質を土壌の理工学的性質の理解に結びつける上では、鉱物単独の性質のみならず、粘土-腐植複合体としての特性を明らかにする必要がある。本研究では、火山灰土壌を特徴づける主要な粘土鉱物であるイモゴライトと腐植物質との相互作用について、吸着等温モデルをもとにその吸着機構を明らかにした。その上で、様々なpH条件下で作成した吸着複合体薄膜の接触角測定から、その濡れ性が吸着時の溶液条件に起因する電荷状態に依存すること、凝集分散実験から腐植の吸着がイモゴライトに対する凝集促進作用と凝集阻害作用の両方を及ぼすことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の土壌有機物研究では、粘土-腐植複合体が土壌のマクロな特性にどう影響するかに関してスポットが当てられてこなかった。一方の土壌物理学分野では、火山灰土の性質に対する有機物の影響はあまり考慮されてこなかった。本研究は、従来の土壌有機物研究と土壌物理学との境界領域の未解決問題に焦点をあて、化学と物理の両面から粘土-腐植複合体の性質を明らかにした。このときさらに、物理化学を出発点とするコロイド界面化学に論拠を求めて実験系と解析手法を構築して研究を展開した。その結果、イモゴライト-腐植複合体の土壌物理学特性が明らかになり、更に、理論に基づいて再構築された粘土-腐植複合体の解析方法が確立された。

研究成果の概要(英文): Since volcanic ash soils accumulate a large amount of humus produced by degradation of vegetation, it is necessary to clarify the properties of clay-humus complexes as well as the properties of the minerals alone in order to link the properties of clay minerals to the understanding of soil engineering properties. In this study, the interaction between imogolite, a major clay mineral that characterizes volcanic ash soils, and humic substances was clarified based on an adsorption isotherm model. Contact angle measurements of adsorption complex thin films prepared under various pH conditions revealed that the wettability of the complex depends on the charge state of the humic substances at the time of adsorption. Aggregation and dispersion experiments revealed that humus adsorption has both an aggregation-promoting and an aggregation-inhibiting effect on imogolite.

研究分野：農業工学

キーワード：土壌物理 イモゴライト 腐植物質 粘土腐植複合体 コロイド 凝集分散 濡れ性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

イモゴライトは火山灰土壌を特徴づける粘土鉱物として、わが国はじめ様々な国で研究がおこなわれている。大多数の粘土鉱物がシート状であるのに対し、イモゴライトは内径 1nm、外径 2nm、長さ数百 nm のナノチューブ状である。また、チューブの外表面は正に帯電するアルミナ八面体シート、内表面は負に帯電するシリカ四面体で構成されていることから、その特異な化学構造や表面荷電特性、懸濁液の凝集分散特性が調べられてきた。一方で、黒ボク土や関東ロームなど実際の火山灰土壌は植生の腐朽によって生じた多量の腐植を蓄積しているため、粘土鉱物の性質を土壌の理工学的性質の理解に結びつける上では、鉱物単独の性質のみならず、腐植をともなった複合体としての特性を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、イモゴライト単独の性質を足がかりとして、腐植に含まれる有機高分子とイモゴライトとの相互作用、およびその複合体が発現する土壌物理現象の系統的な解明を目指した。特に、イモゴライトに対する有機高分子の吸着機構、また、吸着によって生じる複合体の土壌物理学的特性（濡れ性や懸濁液の凝集分散特性）を明らかにする実験体系を確立し、イモゴライト-有機物複合体の特性を実証的に解明することを目的とした。

3. 研究の方法

実験系の普遍性をより高めるため、イモゴライト試料は化学合成法、腐植試料は市販の腐植酸塩を精製したものを利用した。これらの試料を用いて、様々な溶液条件（塩濃度、価数、pH、濃度比）のイモゴライト-腐植複合体について、(1) 吸着機構 (2) 表面荷電特性 (3) 表面濡れ性 (4) 凝集分散特性を次のようにして評価した。(1) については、イモゴライトと腐植の濃度比、pH、塩濃度をパラメータにしたバッチ吸着実験をおこない、吸着平衡理論に基づいて吸着機構をモデル化した。(2) については、吸着実験で生じた複合体について、電気泳動法による電気泳動移動度測定をおこなった。(3) については、様々な溶液条件下でイモゴライト-腐植複合体の薄膜を作成し、この膜上に垂らした液滴の接触角を観察した。(4) については、濁度法による凝集分散実験、および凝集体の構造を推定するために沈定容積法を採用した。

また、これとは別に、高分子量のカチオン性鎖状高分子に対する腐植および腐植のモデル物質としてのポリアクリル酸の吸着特性を評価した。

4. 研究成果

吸着機構について、イモゴライトに対する腐植酸の吸着実験から、同量の腐植酸添加量であっても、溶液の pH によって単位重量あたりのイモゴライトに対する腐植酸の吸着量が異なること、ラングミュアの吸着等温式に基づく実験結果の解析から、pH の上昇による最大吸着量の減少が

イモゴライト外表面の正電荷の減少にともなう配位結合量の減少と推測されることが示された。

表面荷電特性について、イモゴライト単独では pH9 以下でほぼ一定の正のゼータ電位値を示すのに対して、腐植酸添加系では、腐植酸濃度および pH に応じて、ゼータ電位値が減少し、荷電ゼロ点や荷電反転が確認された。

表面濡れ性について、様々な pH 条件下で作成した吸着複合体薄膜の水滴の接触角測定から、その濡れ性が有機物の存在量のみで単純に決まるものではなく、吸着時の溶液条件に起因する腐植酸の電荷状態に依存することを明らかにした。

凝集分散特性について、まず、イモゴライト単独では pH が増加することで凝集し、NaCl 濃度の増加によってイモゴライトの臨界凝集 pH が酸性側に移行することを明らかにした。これはイモゴライト外表面における正電荷量の pH 依存性を反映しており、コロイド安定性の理論と定性的に一致することが確認された。次に、幅広い腐植酸濃度、塩濃度および pH でのイモゴライトの凝集分散実験の結果から、腐植酸はイモゴライトに対して凝集促進作用と凝集阻害作用のいずれの作用も及ぼすことを明らかにした。沈定容積法から、NaCl 濃度 1 mM においてイモゴライトは単粒子沈降することが観察されたことから凝集体は三次元網目状構造であること、NaCl 濃度 10, 100 mM においてイモゴライトは界面沈降することが観察されたことから凝集体は複数粒子からなるイモゴライト束であると推定された。イモゴライト - 腐植複合体では NaCl 濃度の増加に伴い分散領域や単粒子沈降領域が界面沈降領域に移行することを明らかにした。

カチオン性鎖状高分子に対する腐植酸、フルボ酸およびポリアクリル酸の吸着特性から、腐植の分子サイズおよび親疎水性が鎖状高分子への吸着量を決定づけることが示され、腐植の分画の違いが界面吸着に及ぼす影響を明らかにした。

以上の結果から、腐植存在下におけるイモゴライトの表面荷電特性や凝集分散・吸着・濡れ性の理解を深めることが、粘土鉱物の性質を土壤の理工学的性質の理解に結びつける上で重要であることが示された。また、本研究で確立した手法は、土壤・水環境に普遍的に存在する環境コロイド全般の解析手法の発展に寄与するものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Voon Huey Lim, Yuji Yamashita, Kazuyoshi Ogawa, Yasuhisa Adachi	4. 巻 9
2. 論文標題 Inhibitory mechanisms of humic substances and polyacrylic acid during the initial stage of polycation-induced flocculation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 106481
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jece.2021.106481	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山下 祐司、梅本 陽平、足立 泰久	4. 巻 86
2. 論文標題 イモゴライトに対するフミン酸の吸着特性および吸着複合体膜に対する水の接触角	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 農業農村工学会論文集	6. 最初と最後の頁 I_291 ~ I_296
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11408/jsidre.86.I_291	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yuji Yamashita, Yasuhisa Adachi
2. 発表標題 Coagulation and sedimentation of imogolite: effect of pH and salt concentration
3. 学会等名 The 11th Interfaces Against Pollution（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下 祐司, リム ブーンファイ, 足立 泰久
2. 発表標題 カチオン性鎖状高分子電解質を用いた微粒子凝集に対する腐植物質の阻害効果
3. 学会等名 日本腐植物質学会37回講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野宮 高由、山下 祐司、足立 泰久
2. 発表標題 イモゴライト-フミン酸複合体の凝集沈降
3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野宮 高由、山下 祐司、足立 泰久
2. 発表標題 イモゴライトの凝集性に及ぼすNa濃度及びpHの影響
3. 学会等名 2019年度土壌物理学会土壌物理学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野宮 高由、山下 祐司、足立 泰久
2. 発表標題 イモゴライト - フミン酸複合体の凝集と分散
3. 学会等名 平成30年度農業農村工学会大会講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野宮 高由、山下 祐司、足立 泰久
2. 発表標題 イモゴライト - フミン酸複合体の凝集沈降
3. 学会等名 日本腐植物質学会第34回講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山下祐司, 梅本陽平, 足立泰久
2. 発表標題 イモゴライトに対するフミン酸の吸着および吸着複合体膜に対する水の接触角
3. 学会等名 2017年度土壌物理学会大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山下祐司, 梅本陽平, 足立泰久
2. 発表標題 イモゴライト フミン酸複合体膜に対する水の接触角のフミン酸吸着量およびpH依存性
3. 学会等名 平成29年度農業農村工学会大会講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	足立 泰久 (Adachi Yasuhisa) (70192466)	筑波大学・生命環境系・教授 (12102)	
研究協力者	小林 幹佳 (Kobayashi Motoyoshi) (20400179)	筑波大学・生命環境系・准教授 (12102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------