

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K04752

研究課題名(和文) 自然水中の凝集に関わる多様な構成要素の性状を考慮した反応モデルの開発

研究課題名(英文) Development of reaction model for coagulation with considering the characteristics of varying components in natural waters

研究代表者

伊藤 紘晃 (Ito, Hiroaki)

熊本大学・くまもと水循環・減災研究教育センター・助教

研究者番号：80637182

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)：動的光散乱法は比較的短時間で粒子の観察が可能ではあるが、高濃度試料でなければナノ粒子トラッキング解析法と同程度の精度が得られないことが示された。

Caは脂質(ドデカン酸)以外の有機物(腐植物質、糖、タンパク質)と粘土鉱物(カオリナイト)に対し、架橋作用によってこれらの凝集体を形成させることが示された。低イオン強度条件下と高Ca濃度条件下の双方において、腐植物質がFe(III)の凝集体を小さくする効果が示された。高イオン強度と高Ca濃度のいずれも、Fe(III)の凝集を促進する効果は限定的であった。天然の海水で生じるFe(III)の大規模凝集には粘土鉱物が決定的要因になっている可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境水中で生じる凝集は、種々の物質の生残性と流動性を大きく決定づけており、水産学・環境衛生・地球科学等の各分野の問題に関わる。例えば、Fe(III)は河川水等の淡水が海水と混合すると大規模な凝集を生じ、この凝集に巻き込まれる有機物や毒性物質の移動先が影響を受ける。これまでに、各分野で凝集に重要なメカニズムが示されてきたが、環境中に見られる幅広い種類の物質の凝集を定量的に推定するための知見は限られている。本研究では、複数の物質が相互に関わる凝集反応を調べることで、実環境中において生じる凝集の主要因を推定するための知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Dynamic light scattering can observe particles in a relatively short time.

However, it was shown that dynamic light scattering is not as accurate as the nanoparticle tracking analysis method unless the concentration of the substances is high.

Ca was shown to form aggregates of organic matter (humic substances, sugars, and proteins, except for lipids (dodecanoic acid)), and clay minerals (kaolinite) by cross-linking. Humic substances were shown to reduce the size of Fe(III) aggregates under both low ionic strength and high Ca concentration conditions. Both high ionic strength and high Ca concentration had a limited effect on promoting Fe(III) aggregation. It was suggested that clay minerals are possibly a decisive factor in the large-scale aggregation of Fe(III) that occurs in natural seawater.

研究分野：水環境工学

キーワード：凝集 天然有機物 水中金属 鉱物粒子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境水中で生じる凝集は、種々の物質の生残性と流動性を大きく決定づけており、水産学・環境衛生・地球科学等の各分野の問題に関わる。これまでに、各分野で凝集に重要なメカニズムが示されてきたが、環境中に見られる幅広い種類の物質の凝集を定量的に推定するための知見は限られている。これまでに、各地で生じている凝集に共通する反応機構が分かってきた。これからは、主要な反応機構に基づいて環境中の凝集を定量的に表すと共に、それでは説明しきれない条件を解明していくことが大きな意義を持つ。

2. 研究の目的

本研究では、多種の有機物・金属元素・鉱物粒子を用いて、官能基組成や疎水性部位の構造、配位結合の強さ、表面電位等を勘案しながら凝集によるコロイド粒子の形成を観察し、暗条件における凝集反応速度の予測モデルを構築することを目的とした。

当初は凝集反応速度の評価手法を確立した上で、凝集体の解離に関わる直接的・間接的の反応の種類とそれらの影響の大きさを明らかにし、光と酸素によって促進される凝集体の解離反応を定量化することを計画していた。しかしながら、物質の混合後に測定が可能になる頃には分単位での顕著なサイズ変化は見られなくなっていたこと、また、有効な粒子サイズ解析手法が測定に時間を要する手法に限られたため、凝集に関わる物質の中でも特に重要とされる鉄と腐植物質を中心にして、凝集の濃度依存性および多要素に関わる凝集反応の変化について明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 多種の物質に関わる暗条件における凝集反応

多種の有機物・金属元素・鉱物粒子を用いて、暗条件における凝集反応速度の予測モデルの構築を目指した。有機物には、腐植物質、タンパク質・アミノ酸（ウシ血清アルブミン、L-チロシン、L-トリプトファン）、糖（D-(+)-ガラクトース、D-(+)-ガラクトツロン酸、ポリガラクトツロン酸）、脂質（ドデカン酸）を、金属元素にはCa、Naを、鉱物にはカオリナイトを用いた。これらの物質について、ゼータ電位および動的光散乱法（Zetasizer Nano ZS, Malvern）による分子サイズの観察を行った。また、腐植物質とカオリナイト、Ca、Naについてはナノ粒子トラッキング解析法（NanoSight NS300, Quantum Design）による観察も行った。

研究開始時にはこれらの測定法により経時的な粒子サイズの変化を観察できることを見込んでいたが、物質の混合から数分後には分単位での顕著なサイズ変化は見られなくなっていた。本研究では、当初、凝集の速度の解析を目指していたが、より遅い凝集反応の観察も行う必要があると考えられた。

(2) 腐植物質と鉄の凝集反応

続いて、より遅い凝集反応の観察が必要になったことから、凝集の観察対象を天然の溶存有機物の主成分である腐植物質と、天然水中で大規模な凝集が生じる物質であるFe(III)の凝集に絞り、観察を行った。腐植物質にはスワニー川由来のフミン酸（SRHA）およびフルボ酸（SRFA）を用いた。

ナノ粒子トラッキング解析法は複数サイズの粒子が含まれる多分散系においても正確に粒子径分布を測定することができる一方、動的光散乱法と比較すると1回の測定に要する時間が長い。ナノ粒子トラッキング解析法と動的光散乱法とを比較することで、凝集体の解析における両手法の適用可能性も検討した。

ここでは、溶液の組成として、対象物質のFe(III)と腐植物質以外には低濃度（3.7 mM）のNaとCO₂化学種のみを含む条件において観察を行った。これによってFe(III)および腐植物質が本来的に備えている性質を把握した。

(3) 多成分に関わる腐植物質と鉄の凝集反応

Fe(III)は河川水等の淡水が海水と混合すると大規模な凝集を生じることが知られている。そのため、海水の主成分であるNaとClによる高イオン強度（700 mM）の影響とCaやMgによる高濃度2価金属（24 mM）の凝集への影響を調べた。また、疑似太陽光を照射した場合の凝集体形成の変化を調べた。

4. 研究成果

(1) 多種の物質に関わる暗条件における凝集反応

試験した有機物のうち、腐植物質、ウシ血清アルブミン、L-トリプトファン、ポリガラクトツロン酸は単独で存在していてもコロイド粒子が見られた。一方で、L-チロシン、D-(+)-ガラクトース、D-(+)-ガラクトツロン酸、ドデカン酸については、単独でのコロイド粒子の形成は見られなかった。したがって、基本構造が類似している物質であっても、基本構造がつながって分子サイズ

が大きくなることで単独でもコロイド粒子が形成されると考えられる。カオリナイトは単独で存在していてもコロイド粒子が見られた。また、特にカオリナイトと腐植物質はイオン強度が上昇 (Na 濃度が上昇) すると分散するようになった。有機物とカオリナイトが存在するほとんどの場合において、Ca が存在すると、イオン強度による分散の効果以上に架橋の効果が作用し、凝集体が形成されることが確認された。一方、このようにして形成される凝集体の粒子のサイズに関して、腐植物質とカオリナイトについては、単独で存在している場合の粒子径を強度に大きくするほどの作用を顕著には示さなかった。ただし腐植物質の濃度が小さい場合は、腐植物質単独ではそもそもの粒子のサイズがかなり小さいため、Ca は粒子径を顕著に大きくすることが示された。腐植物質以外の有機物についてはカオリナイトおよび Ca との反応に関して、ゼータ電位や有機物の種類との間に単純な一貫した傾向は認められなかった。脂質 (ドデカン酸) については、他の有機物と異なり、Ca があってもカオリナイトを分散させる影響が示された。

各種物質の粒子サイズの違いに関して、腐植物質は、自然界中にみられる濃度域 (例えば 1-10 mg/L) において、濃度の違いが単独での分散・凝集の状態に大きく関わっていた。すなわち、動的光散乱法による結果から、腐植物質が 2 mg/L では 1 nm 以下の微小な粒子と数 100 nm の粒子の両方の存在が示唆されたが、10 mg/L では数 100 nm の粒子しか見られなくなった。また、高濃度の腐植物質はカオリナイトを分散させるように働いていた。一方で、これらに加え Ca も存在すると、Ca の架橋作用によって安定でより大きい凝集体が形成された。

高分子有機物がカオリナイトを分散させる様子はウシ血清アルブミンとポリガラクトロン酸についても観察された。いずれの高分子有機物も、イオン結合によってカオリナイトの正の電荷を消費し、ゼータ電位を負の方向に高めることで分散させたと考えられる。

個々の物質単独でのゼータ電位に関しては、低分子有機物の結果も含め、凝集の挙動との間に明確な関係は見いだせなかった。一方で凝集の挙動の多くは官能基特性と整合するものであった。

また、動的光散乱法は比較的短時間で粒子の観察が可能ではあるが、高濃度試料でなければナノ粒子トラッキング解析法と同程度の精度が得られないことが明らかになった。

(2) 腐植物質と鉄の凝集反応

Fe(III)の遅い凝集反応の観察を 30 分程度かけて行った結果、ナノ粒子トラッキング解析法では明瞭な粒子径の変化が認められなかった。一方、動的光散乱法では、特に Fe(III)が単独で存在するいくつかの条件において、時間の経過と共にコロイド粒子のサイズが大きくなっていくという測定結果が得られた (図 1)。粒子サイズの変化が見られた条件について、ナノ粒子トラッキング解析法と動的光散乱法が示す粒子サイズを比較すると、動的光散乱法が示す粒子径はナノ粒子トラッキング解析法が示す粒子分布 (図 2) のうちの大きい粒子を反映していた。したがって、動的光散乱法は幅広いサイズで存在するの粒子のうち、粒子の個数濃度としては比較的小さい大きい粒子の成長を反映する結果であったと考えられる。また、15 μM など比較的高濃度の Fe(III)に加えてフルボ酸が存在する場合には、凝集体が小さく、かつ粒子径の分布が狭くなる様子が観察されたが (図 2)、この時、動的光散乱法では時間経過による粒子サイズの変化は見られず、腐植物質によって大きいサイズの粒子の成長が抑制され、粒子の状態が安定化している様子が確認された。

ナノ粒子トラッキング解析の結果より、フミン酸、フルボ酸共に 5 mg/L 程度以上で凝集体の形成が認められた。濃度が高くなるに従い、フミン酸では数 10 から数 100 nm の凝集体が成長したのに対し、フルボ酸ではそのような凝集体の形成は限定的であり、より小さい粒子個数濃度でより大きい粒子径の粒子が成長した。一方、このような粒子の存在が認められたにも関わらず、

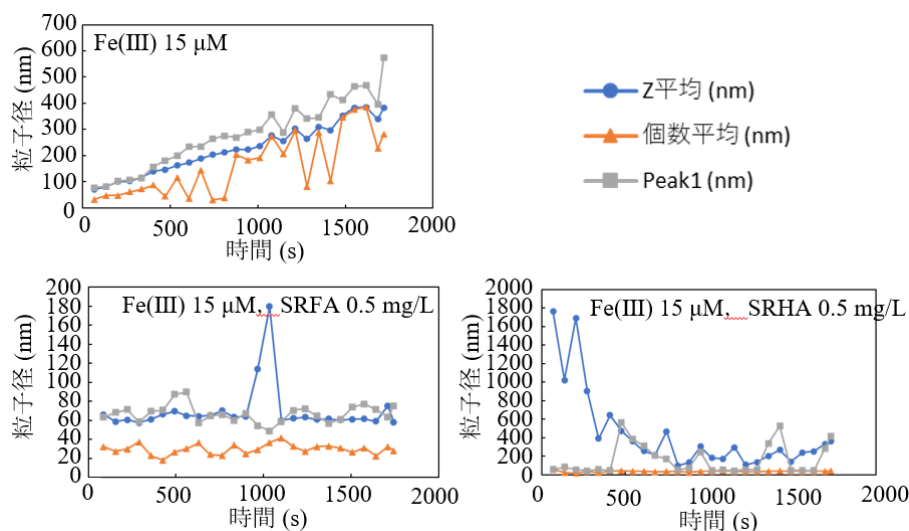


図 1. 動的光散乱法で観察された遅い凝集反応。

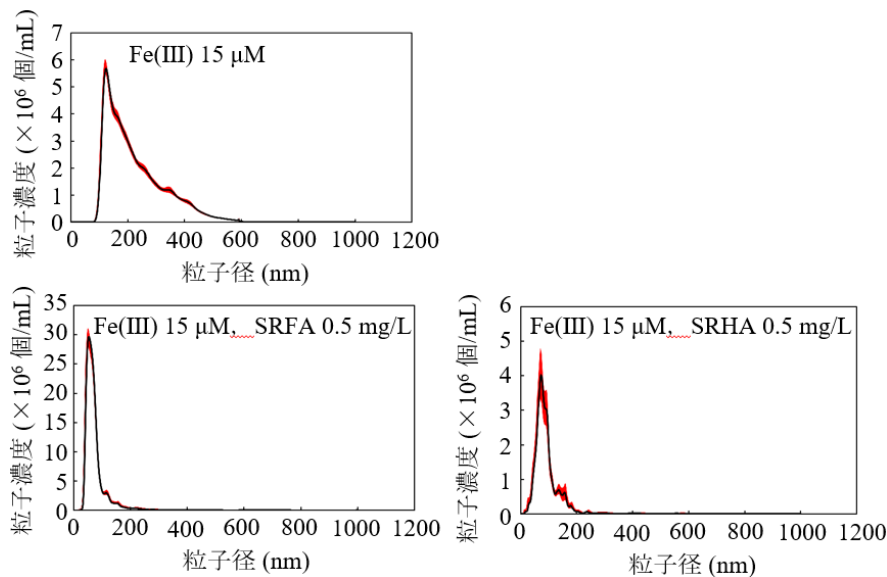


図 2. ナノ粒子トラッキング解析法で観察された粒子径分布. 30 分の観察で明瞭な変化は見られなかったことから、ここでは 30 分の観察の平均を表示している。

溶液中の腐植物質の大部分は 10 mg/L の濃度において孔径 100 nm のフィルターを通過したことから、腐植物質全体の中のごく一部が溶解状態から凝集状態に変化していることが示唆された。

Fe(III) の凝集については、Fe(III) 濃度が高くなるにつれて、粒子径の分布範囲が大きくなることが示された。具体的には、Fe(III) 濃度が 200 nM から明瞭な凝集体の形成が認められた。Fe(III) 濃度が 500 nM から 5 μM まで上昇するにしたがって、粒子濃度は 48,000,000 個/mL から 66,000,000 個/mL へと微増しながら、粒子径分布は 90~200 nm をピークにして主に 50~400 nm に分布していた状態から 370 nm をピークにして主に 10~650 nm に分布する状態へと変化していった。すなわち、この 500 nM~5 μM の濃度領域における Fe(III) の凝集の進行はほとんど粒子サイズの増大にのみ寄与し、粒子の個数濃度自体はわずかに変化するのみであることが分かった。また、1 粒子あたりの密度は、Fe(III) 濃度が 1~15 μM の範囲においては変化せず、20 μM になると増加した。20 μM では粒子間の干渉が起こるようになったと考えられる。

上述したように、Fe(III) と腐植物質が共存する場合、腐植物質の濃度が小さい場合 (0.5 mg/L) であっても鉄の凝集が大きく抑制される様子が確認された。粒子の体積から凝集体となった Fe(III) の量を考慮すると、15 μM の Fe(III) と 0.5~50 mg/L の腐植物質を混合した場合、フルボ酸混合系では 90% 以上、フミン酸混合系では 85% 以上の Fe(III) が粒子を形成しなくなったことが示された。フミン酸の混合系はフルボ酸の混合系と比べて高い粒子個体濃度が見られたことから、Fe(III) とフミン酸が結合した形で凝集体が生じていた可能性が考えられる。

(3) 多成分が関わる腐植物質と鉄の凝集反応

海水の主成分である Na と Cl による高イオン強度の影響と Ca および Mg による高濃度 2 価金属の凝集への影響をナノ粒子トラッキング解析により観察したところ、高 NaCl 濃度、高 Ca 濃度、高 Mg 濃度共に、同じ Fe(III) 濃度では同程度の粒子径分布となった。天然の海水中では Fe(III) が 1 μM あれば速やかに大規模な沈殿が生じることが知られているが、NaCl, Ca, Mg が高濃度の場合であっても 1 μM の Fe(III) のうちの大部分が溶存態の濃度領域 (<400 nm) に留まることが示された。

また、上述したように、低イオン強度において腐植物質が Fe(III) の凝集体を小さくする効果が認められており、この効果は高濃度 Ca が加わった場合においても観察された。上述したように、Ca は腐植物質とカオリナイトとを架橋して凝集体を形成することが示されている。カオリナイトの存在によって腐植物質と Ca の凝集体が形成される状況においては、腐植物質による Fe(III) の凝集抑制効果が弱められると推測される。すなわち、天然の海水中においては、カオリナイトのような粘土鉱物が Fe(III) の大規模凝集の決定的要因になっている可能性が考えられる。

フルボ酸に疑似太陽光を照射したところ、わずかに粒子数が減少の様子が確認された。また、Fe(III) とフルボ酸の両方を含む溶液に疑似太陽光を照射したところ、同様にわずかに粒子数が減少の様子が確認された一方で、全体的に粒子径が大きくなり、粒子径の分布は Fe(III) 単独での分布形に近づいた (図 3)。本研究期間中には多数の濃度条件での実験を実施することはできなかったが、太陽光によるフルボ酸と Fe(III) の結合の破壊は粒子サイズに大きな影響を与えることが示唆された。

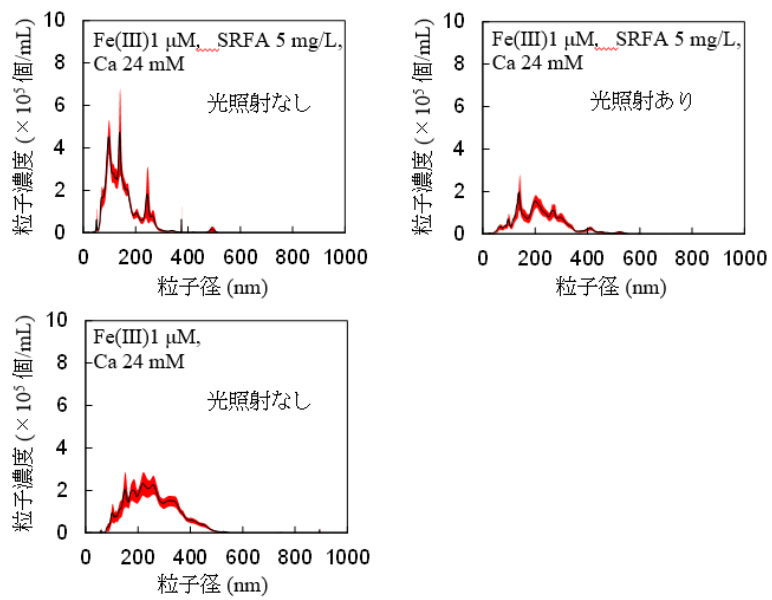


図 3. 凝集への光照射の影響.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Ito Hiroaki, Tsurumaki Shinya, Hama Takehide, Ishida Kei, Watanabe Tsugihiro, van Duc Luong, Kawagoshi Yasunori	4. 巻 29
2. 論文標題 Aggregation and Dispersion Behaviours of Riverine Trace Metals (Fe, Al, V, Mn, Ni, and Zn) and Organic Matter in Freshwater and Estuarine Conditions: A case study in Shira and Midori Rivers, Kumamoto, Japan	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Aquatic Geochemistry	6. 最初と最後の頁 1~23
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10498-022-09408-7	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤紘晃, 宮田大輝, 川越保徳
2. 発表標題 腐植物質及び鉄の微小サイズ凝集体の基礎的形成条件に関する研究
3. 学会等名 2021年度日本水環境学会九州沖縄支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤紘晃, 相野弘樹, Luong Van Duc, 川越保徳
2. 発表標題 フミン物質とカオリナイトが互いの粒子径分布に及ぼす影響とそれらへのCa の影響
3. 学会等名 2020年度日本水環境学会九州沖縄支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤紘晃, 宮田大輝, 川越保徳
2. 発表標題 ナノ粒子トラッキング解析法および動的光散乱法を用いた鉄および腐植物質コロイドの観察
3. 学会等名 第7回環境水質工学シンポジウム
4. 発表年 2023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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------