

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月23日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22380130

研究課題名（和文） 両親媒性汚染物質の土壌浄化に関する研究

研究課題名（英文） Soil purification of amphiphilic contaminants

研究代表者

石黒 宗秀（ISHIGURO MUNEHIDE）

北海道大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号：00294439

研究成果の概要（和文）：人工化学物質として最も多量に使用され、環境中に放出されている界面活性剤を用いて土壌中における吸着分解移動実験を行い、その特性を明らかにした。アニオン性界面活性剤で分解反応を受けやすいドデシル硫酸ナトリウムは、高濃度で土壌中を移動しやすく、低濃度で分解されやすいため、土壌浄化剤として適することがわかった。洗剤の主成分であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムは、吸着により分解が抑制傾向になるため、更なる検討が必要である。

研究成果の概要（英文）：Anionic surfactants which are the most used synthetic chemicals and discharged to the environment were investigated and detected the fundamental adsorption, decomposition and transport phenomena in a soil. Sodium dodecyl sulfate moved well at high concentration and decomposed well at low concentration in the soil. It is a good washing agent for contaminated soil. Sodium dodecyl benzene sulfonate decomposition is restricted when it is adsorbed in a soil. Further research is needed for its purification in soils.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2011年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2012年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総計	12,700,000	3,810,000	16,510,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農業工学，農業土木学・農村計画学

キーワード：土壌・吸着・分解・移動・浄化・界面活性剤

1. 研究開始当初の背景

両親媒性物質（界面活性剤）は、種々物質の汚れを取り除く洗浄作用、水に溶けにくい農薬等を溶かす乳化作用等、便利な用途があるため、家庭や諸工業で多用される。そのため、最も多量に水環境中に排出される人工化学物質となっている。生体細胞を破壊する能力があるため、

環境中に放出されると生態系を破壊する汚染物質となる。高度下水処理施設で分解浄化されるようになったが、そのような施設が無い農村部等や発展途上国では、汚染が進行している。両親媒性物質は、有機物であるため、土壌での分解浄化が大いに期待される。一方、両親媒性物質は、有機物質で汚染された土壌の洗浄剤

として有望であるが、使用後に環境中に流出しないよう処理する必要がある。

両親媒性物質の土壌中における挙動や土壌構造・透水性に及ぼす影響は複雑で、その基本メカニズムは未解明のままである。土壌との間に電気的引力・反発力が働くとともに、土壌有機物との疎水性相互作用（水をはじく疎水性の部分同士がくっつく作用）による力が加わるが、それらが両親媒性物質の移動にどのように影響するのか不明である。また、それに分解反応が加わる。両親媒性物質の土壌浄化及び有機汚染土壌の効率的な浄化法を確立するためには、土壌との吸着反応、分解反応、土壌構造変化、移動現象の基本メカニズムの解明が不可欠である。しかし、これまで基礎的な研究が行われていない。

2. 研究の目的

- (1) 土壌中における両親媒性物質の吸着、分解、移動の基本的機構を明らかにする。
- (2) 両親媒性物質が土壌の透水性に及ぼす影響を明らかにする。
- (3) 両親媒性汚染物質の土壌浄化法を示す。

3. 研究の方法

(1) 実験試料

- ① 土壌試料：腐植に富む黒ぼく表層土を用いる。
- ② 両親媒性汚染物質（アニオン性界面活性剤）：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びドデシル硫酸ナトリウムを用いる。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムは、疎水基炭素鎖が直鎖状と分枝状のものを用いて比較する。

(2) 界面活性剤吸着・分解実験

土壌試料に、アニオン性界面活性剤を添加し、界面活性剤の吸着・分解量を測定する。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムでは、所定のpH（4.5～7.5）、所定の共存電解質濃度（1, 10, 100, 500 mM NaCl）条件で行い、吸着に及ぼすpHと共存電解質濃度の影響を明らかにする。

界面活性剤濃度測定は、自作のアニオン性界面活性剤選択性電極を用いた（図1）を採用する。

(3) 界面活性剤が吸着した土壌のゼータ電位測定

吸着実験と同様の溶液条件で、土壌のゼータ電位をゼータ電位測定装置（日本ルフト Model1501）を用いて測定する。

(4) 界面活性剤が吸着した土壌の溶存腐植濃度の測定

吸着実験と同様の溶液条件で、土壌溶液中の溶存腐植濃度を、400nm波長の吸光度を用いて測定する。

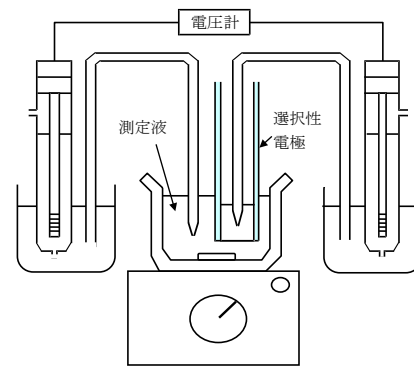


図1 アニオン性界面活性剤選択性電極測定装置

(5) 界面活性剤溶液浸透実験

浸透実験用カラムに土壌を均質に充填し、飽和条件で、界面活性剤溶液を浸透させ、流出液中の界面活性剤濃度変化を測定する。また、透水係数の変化を測定する。

(6) 吸着サイト電位の計算

次の吸着理論式を用いて、測定吸着等温線から、吸着サイトの電位を計算する。

$$q = Q \frac{(KC)^n}{1 + (KC)^n}$$

$$K = \kappa \exp\left(\frac{F\phi}{RT}\right)$$

ここで q は界面活性剤吸着量、 Q は最大吸着量、 K は吸着定数、 C は界面活性剤平衡濃度、 n は協同吸着性あるいは非理想性を示し、理想状態の Langmuir 式では $n = 1$ である。 κ は固有吸着定数、 F は Faraday 定数、 ϕ は吸着サイトの電位、 R は気体定数、 T は絶対温度。

4. 研究成果

(1) 電解質濃度が界面活性剤吸着に及ぼす影響

負荷電のみを持つ土壌へのアニオン性界面活性剤の吸着は、電解質濃度が高くなるほど大きくなる（図2）。これは、電解質濃度が高くなると、電場遮蔽効果により、界面活性剤と土壌の間に働く電気的反発力が弱くなるためである。これは、ゼータ電位の絶対値が、電解質濃度の増加に伴い小さくなることからわかる（図3）。吸着等温式を実測吸着等温線に当てはめて（図4）求めた吸着サイト電位の値（図5）からも、電場遮蔽効果が証明された。

(2) pH が界面活性剤の吸着に及ぼす影響

界面活性剤吸着量は、pHが高くなるほど小さくなる（図6）。これは、pHが高くなるほど土壌の負荷電量が増加し、界面活性剤と土粒子間に働く電気的反発力が大きくなるためである。これは、pHが高くなるほどゼータ

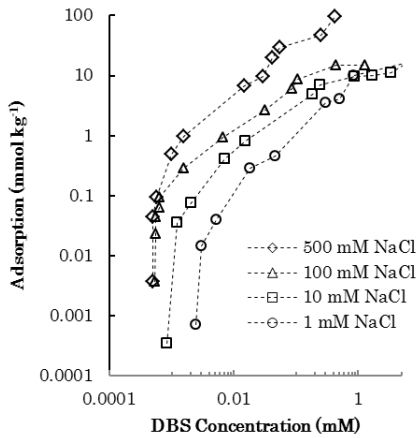


図2 ドデシルベンゼンスルホン酸の吸着等温線に及ぼす電解質濃度の効果。

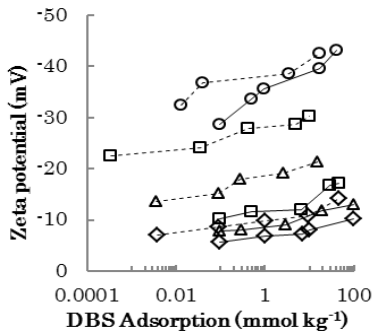


図3 ゼータ電位に及ぼす電解質濃度の影響。
○ 1 mM NaCl; □ 10 mM NaCl; △ 100 mM NaCl;
◇ 500 mM NaCl. ----- pH6.5; ——— pH4.5.

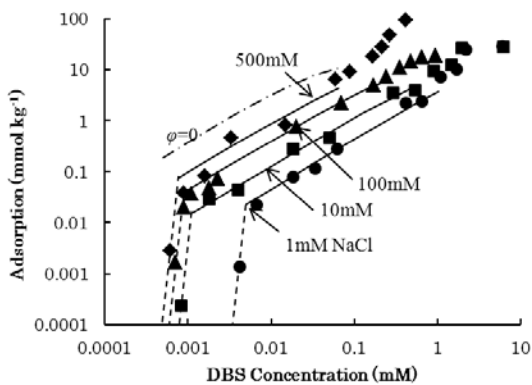


図4 界面活性剤吸着等温線の実測値と計算値(点線及び実線)。

電位の絶対値が大きくなる(図3)ことから明らかである。計算で求めた吸着サイト電位は、明瞭な差を示している。

(3)炭素鎖構造が界面活性剤の吸着に及ぼす影響

直鎖状炭素鎖を持つ界面活性剤は、分枝状炭素鎖を持つそれよりも吸着量大きい(図

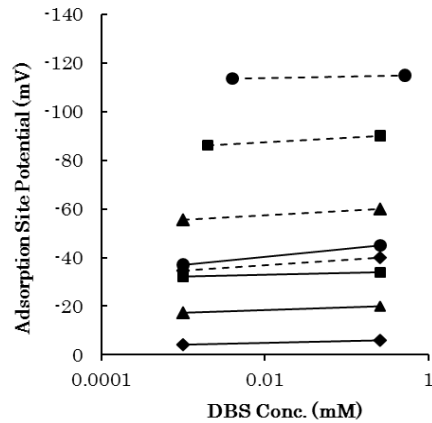


図5 吸着サイト電位の計算値
● 1 mM, ■ 10 mM, ▲ 100 mM, ◆ 500 mM NaCl.
----- pH6.5; ——— pH4.5.

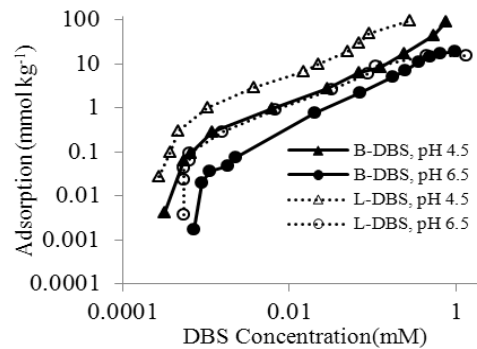


図6 界面活性剤吸着等温線に及ぼす pH と炭素鎖構造の影響。NaCl 濃度 100mM。B-DBS は分枝状炭素鎖、L-DBS は直鎖状炭素鎖のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム。

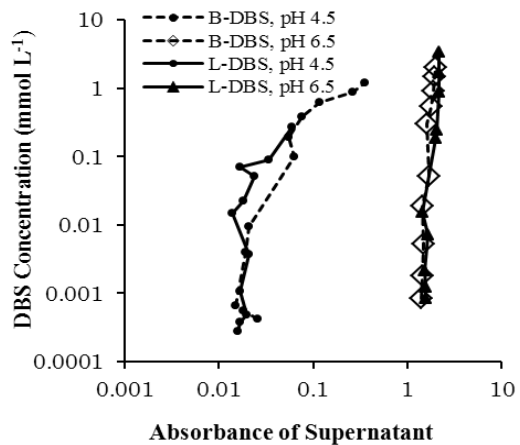


図7 溶存腐植濃度に及ぼす界面活性剤濃度と pH の影響。0.01mMNaCl 溶液。B-DBS は分枝状炭素鎖、L-DBS は直鎖状炭素鎖のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム。

6)。これは、直鎖状の方が構造が柔軟であり、安定な吸着構造を取りやすいためと考えられる。臨界ミセル濃度も直鎖状のそれが小さく、集団をつくりやすいことを示している。ここでは、ミセル化自由エネルギー差と固有吸着定数から求められる吸着エネルギー差がほぼ等しいことを示した。

(4) 協同吸着

低濃度領域において、界面活性剤が集団をつくって急激に土壤に吸着する協同現象のあることを明らかにした。図4に示すように、低濃度領域において急勾配で吸着量が増大して居る部分が協同吸着である。吸着式から、 $n=15$ の値を得た。これは、15 個の界面活性剤モノマーが集合して吸着することを示している。

(5) 溶存腐植濃度

土壤溶液の pH が高くなると、溶液の吸光度が大きくなり、土壤から溶け出した腐植の濃度が高くなった (図7)。これは、pH が高くなることにより腐植中の負荷電量が増加し溶解しやすくなったためである。また、界面活性剤濃度が高くなると、pH4.5 においても溶存腐植濃度が増加する傾向にあった (図7)。界面活性剤による腐植の溶出効果が明らかになった。

(6) 界面活性剤の分解反応

洗剤の主成分であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着分解量を測定し

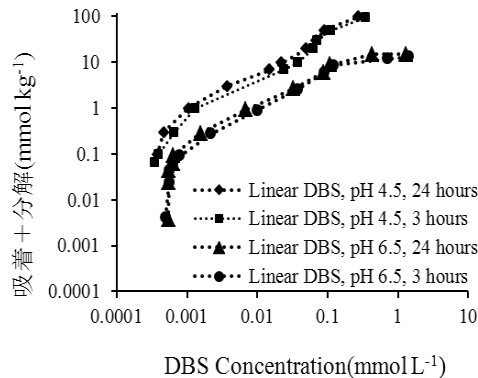


図8 直鎖状ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着分解量の時間変化。

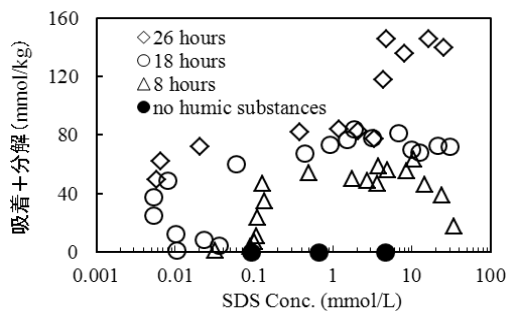


図9 ドデシル硫酸ナトリウムの吸着分解量の時間的変化。

たところ、3時間後より24時間後の値が大きくなり、分解反応が起こっていることがわかったが、その量は少なかった (図8)。吸着により分解が抑制される傾向にあると思われる。土壤中での分解反応について、更なる検討が必要である。一方、単純な炭素裂こう像を持つドデシル硫酸ナトリウムの吸着分解量は、時間とともに明らかに増加し、急速な分解反応が起こっていることがわかった (図9)。また、その吸着等温線は、低濃度側で急な濃度上昇を示し、協同吸着が起こっていることを示している。

(7) 界面活性剤の土壤浸透と分解

ドデシルベンゼンスルホン酸は、土壤中を吸着しながら浸透流出し、分解による損失はわずかであった。今後、どのような条件で分解を促進することが出来るか検討を要する。ドデシル硫酸は、臨界ミセル濃度よりも低濃度においては、初期に土壤からの流出が見られるものの、その後流出が抑制された (図10)。これは、協同吸着と分解反応により、土壤中で浄化されたことを示す。臨界ミセル濃度より高い濃度で浸透した場合、速やかに流出し、分解の影響をあまり受けなかった。以上の結果は、有機物で汚染された土壤の洗浄剤として適した性質である。つまり、臨界ミセル濃度以上で速やかに洗浄を行い、他に流出しても濃度が低くなると吸着分解して消失するため、土壤洗浄剤として有効である。

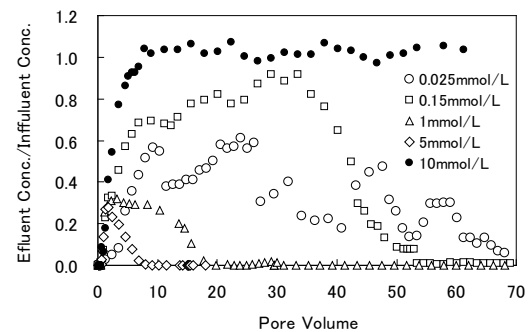


図10 ドデシル硫酸の流出濃度曲線。凡例の数字はドデシル硫酸流入濃度を表す。

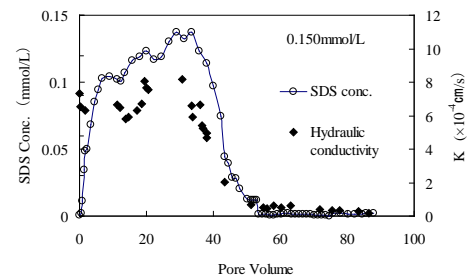


図11 界面活性剤の浸透流出濃度と飽和透水係数。

(8) 界面活性剤の浸透による土壌透水性の変化

低濃度のドデシル硫酸ナトリウムを土壌に浸透させると、飽和透水係数が低下した(図 11)。これは、界面活性剤が土壌に吸着して負荷電量が増加し、土粒子が分散しやすくなり粗間隙を閉塞させたためと考えられる。土壌浄化効率は、透水係数が小さくなると低下するため、この影響を十分考慮する必要がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Ahmed, F., Ishiguro, M. and Akae, T. : Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on highly humic non-allophanic Andisol at high-electrolyte concentration, Journal of the Japanese Society of Soil Physics, Vol.120, 45-54, (2012) <http://www.iaj.g.a.u-tokyo.ac.jp/jssp/>, 査読あり
- ② Ahmed, F., Ishiguro, M. and Akae, T. : Dissolution of humic substances from highly humic volcanic ash soil as affected by anionic surfactant, electrolyte concentration and pH, Journal of Environmental Protection, Vol.3, 280-287, (2012) DOI: 10.4236/jep.2012.33035, 査読あり
- ③ Ahmed, F., Ishiguro, M. and Akae, T. : Influence of organic matter on the adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on volcanic ash soil, Journal of Soil Science and Environmental Management, Vol.3, 23-27, (2012) DOI: 10.5897/JSSEM11.114 , 査読あり
- ④ Ishiguro, M and L. K. Koopal : Predictive model of cationic surfactant binding to humic substances, Colloids and Surfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.379, 70-78 (2011) 査読あり
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.11.075

[学会発表] (計 11 件)

- ① Munehide Ishiguro, Surfactant adsorption (binding) on polymer, humic substances and soil. International Symposium on Colloid and Interface in Soil and Water Environment, 2013.3.16, University of Tsukuba (Invited)
- ② 石黒宗秀, 界面活性剤の土壌中における吸着と移動について. 平成 24 年度農業農村工学会大会講演会, 2012.9.20, 北海道大学 (招待講演)
- ③ 石黒 宗秀, Ahmed Farook, 森口 一輝, アニオン性界面活性剤の土壌中における吸着と移動について. 日本土壌肥料学会鳥取大会 2012.9.6, 鳥取大学
- ④ Farook Ahmed, Munehide Ishiguro, and Takeo

Akai, Effect of Electrolyte on the Adsorption of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate on High Humic Volcanic Ash Soil. The 10th International Symposium on Electrokinetic Phenomena, May 20-24, 2012, University of Tsukuba

⑤ 増野志保子・石黒宗秀: 黒ぼく土中におけるアニオン界面活性剤の移動特性の検討, 2011 年度土壌物理学大会 講演要旨集 52-53 北海道大学, 2011.10.28

⑥ Ahmed, F., Ishiguro, M. and Akae, T.: Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on highly humic volcanic ash soil. 2011 年度土壌物理学大会 講演要旨集 62-63 北海道大学, 2011.10.28

⑦ Farook Ahmed, Munehide Ishiguro, Kazuki Moriguchi: Sodium Dodecylbenzene Sulfonate Adsorption on High Humic Soil, International Workshop Electrokinetics in relation to colloidal flocculation and sedimentation, University of Tsukuba, 2011. 3.12

⑧ 森口一輝, 石黒宗秀, Farook Ahmed : 多腐植質土壌におけるアニオン界面活性剤の吸着特性, 日本腐植物質学会, 筑波大学, 2010.11.30

⑨ A. Farook , M. Ishiguro and K. Moriguchi: Anionic Surfactant (Sodium dodecyl benzene sulfonate) Adsorption on High Humic Soil, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, 幕張メッセ 2010.9.22

⑩ 森口一輝・石黒宗秀・Farook Ahmed : 多腐植質土壌におけるアニオン界面活性剤の吸着特性, 農業農村工学会, 神戸大学 2010. 9.1

⑪ Munehide Ishiguro, Luuk K. Koopal: Cationic surfactant binding to an anionic polymer and humic substances, International Conference on Interfaces Against Pollution, Beijing Friendship Hotel (China) 2010.5.17

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石黒 宗秀 (ISHIGURO MUNEHIDE)
北海道大学・大学院農学研究院・教授
研究者番号: 00294439

(2) 研究分担者

諸泉 利嗣 (MOROIZUMI TOSHITSUGU)
岡山大学・大学院環境学研究科・教授
研究者番号: 60230174

(3) 研究協力者

アーメド ファルーク (AHMED FAROOK)
岡山大学・大学院環境学研究科・博士後期課程大学院生
森口 一輝 (MORIGUCHI KAZUKI)
岡山大学・大学院環境学研究科・博士前期課程大学院生

コパル ルーク (KOOPAL LUUK)
ワーゲニンゲン大学 (オランダ)・農学お
よび食料科学部・教授
赤江 剛夫 (AKAE TAKEO)
岡山大学・大学院環境学研究科・教授