

令和元年6月6日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14731

研究課題名(和文)干潟域のヘドロ化問題に挑む静電気力を考慮した有機泥の凝集・分散機構の解明

研究課題名(英文)Clarification of flocculation and dispersion mechanism of sediment considering with electrostatic force

研究代表者

中下 慎也(Nakashita, Shinya)

広島大学・工学研究科・助教

研究者番号：90613034

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、海底堆積泥を対象として強制的に吸着するイオンや間隙水のイオン濃度を変化させた。吸着陽イオンを強制的に交換した有機泥に対して、表面電位(ゼータ電位)と有機泥に吸着している陽イオンの種類と濃度、有機泥の沈降速度を測定し、静電気力と沈降速度の関係を明らかにした。沈降速度とゼータ電位の関係から、ゼータ電位の絶対値が小さくなると凝集性が高くなることがわかった。また、ゼータ電位は吸着陽イオンと溶液のイオン強度の両方の影響を受けて変化しており、溶液のイオン強度を変化させることでイオン強度と吸着イオンの効果を含んだ沈降速度を推定可能であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで粘土鉱物に対して吸着イオンを交換した場合の凝集性の変化について検討した研究例は存在したが、粘土鉱物に有機物が付着した複雑な特性を持つ有機泥を対象として電気化学的な効果を検討した研究は無かった。本研究では、有機泥に吸着するイオンの種類や量が凝集・分散力に与える影響をゼータ電位と関連付けて検討した。本研究においては、有機泥の凝集性は吸着イオンの量や種類、溶液のイオン強度によって変化することを明らかにした。さらに、ゼータ電位が吸着イオンと間隙水のイオン強度によって変化することから、ゼータ電位から簡易的に電気化学的な効果を推定できることを示した。

研究成果の概要(英文)：Mixing of fresh water with seawater increases ionic strength which is one of the parameters of electrostatic force. It causes increasing of settling velocity of sediment, because electric double layer become thin due to increasing of ionic strength. Electrostatic force is important factor to understand of flocculation and dispersion mechanism of sediment in estuary. In this study, adsorbed cation and ion concentration of pore water of sediment were replaced compulsively. We considered relationship between electrostatic force and settling velocity using zeta potential, quantity and type of adsorbed cation, and settling velocity of sediment. The results revealed that the zeta potential changes under the influence of both the adsorbed cation and the ionic strength of the solution. It is possible to estimate the settling velocity including the effects of the ionic strength and the adsorbed ions.

研究分野：海岸工学

キーワード：ヘドロ 凝集・分散 吸着イオン ゼータ電位 沈降速度

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

早期に合流式下水道が整備された都市河川では、近年の水利用の増大、集中豪雨の頻発など計画を超える排水により有機物を多く含む未処理の下水が放流され、粘土やシルトなどの微細土粒子と結合し、有機泥として還元的な状態で過剰に河口域に堆積することで干潟のヘドロ化が進行している。ヘドロ化した干潟の改善やヘドロ化への対策を成功させるためには、有機泥の循環（凝集・沈降・堆積・巻き上がり）機構の解明が必須である。

河川に放出された下水由来の有機物は海水と混合すると微細土粒子と結合（フロック化）し、沈降速度を速めて堆積することが知られている。感潮河川における有機泥の循環機構の解明において塩分濃度は重要なパラメータであり、これまでも国内外で塩分濃度に着目したフロック特性、沈降速度の変化などの研究が進められている。ただし、電気化学的な面から検討する場合、重要なパラメータは塩分濃度ではなく、溶液中に含まれているイオンの種類とその濃度（＝イオン強度）である。土粒子の凝集・分散現象は土粒子の表面電位 $\gamma$ （ゼータ電位）と間隙水のイオン強度に依存する電気二重層（ $1/\kappa$ ）、粒子間距離 $L$ を変数とする静電反発力（斥力）による単位面積当たりのエネルギー $U_e$ と粒子間距離 $L$ を変数とする単位面積当たりの土粒子の分子間力（引力）によるエネルギー $U_v$ の和（DLVO理論）によって説明可能である。

これまでの現地スケールにおける土粒子の凝集・分散機構については主に流速や乱れに依存するパラメータで表現されてきたが、申請者は河川感潮域では陸水（淡水）の影響を強く受ける低塩分の間隙水環境下で有機泥の流動性が高くなる現象などを明らかにしており、有機泥に吸着しているイオンや間隙水のイオン濃度が変化する場合においては電気化学的なパラメータの重要性が増すと考えられる。そのため、今後河川感潮域に堆積したヘドロの改善やヘドロ化対策を行う場合には物理的な面だけでなく、電気化学的な面からも考慮する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、底泥を対象として吸着陽イオンを強制的に変化させた。さらに、吸着陽イオンを変化させた泥の間隙水のイオン強度を変化させて泥の沈降速度や凝集性、ゼータ電位を測定し、泥の吸着陽イオンと間隙水のイオン強度の変化が底泥の沈降速度や凝集性に及ぼす影響について検討した。

### 3. 研究の方法

本研究では主に以下に示す3つの実験を実施した。

#### ①泥表面に吸着する陽イオンの交換

75  $\mu\text{m}$  のふるいで濾した底泥 150 mL に対し、表-1 に示す溶質の種類、イオン強度を変化させた溶液 150 mL を加え、攪拌することで強制的に吸着イオンを交換し、交換後の吸着イオンの種類と量を測定した。

底泥の吸着イオンの測定方法は、地盤工学会基準の土の陽イオン交換容量の試験方法（JGS 0261-2009）に準拠して測定した。この試験方法では乾燥試料 2.5 g の試料に対し、0.1 mol/L の塩化バリウム（BaCl<sub>2</sub>）溶液 30 mL を加え、1 時間振とうし、遠心分離後の上澄み水を取り出す。イオン交換順位は電荷が大きい方がイオン交換しやすく、同じ電荷であれば原子半径が大きい方が交換しやすいことから、Ba<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>の順で交換しやすい。Ba<sup>2+</sup>は Ca<sup>2+</sup>や K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>よりもイオン交換しやすいため、この作業を 3 回繰り返すことで土粒子に吸着するイオンを全て Ba<sup>2+</sup>に置換させた。本研究では、海水起源の間隙水の影響を取り除くため、前処理として 3 回の Elix 水での洗浄を加えた。土の陽イオン交換容量（CEC）試験では CEC を測定するが、本研究では、CEC を測定するのではなく、Ba<sup>2+</sup>との交換後に溶出する陽イオンを測定することで吸着陽イオンを測定した。なお、陽イオンは ICP 発光分光分析（ICP-AES Optima 7300DV, Perkin Elmer 製）を用いて測定した。

#### ②沈降速度、凝集性の測定

沈降速度は申請者らの研究グループが提案したレーザー回折式粒子径分布測定装置（SALD-2000, 島津製作所）を用いて土粒子の粒度分布を継続的に測定することで粒径毎の沈

表-1 沈降実験の条件

試料名	溶質の種類	イオン強度 [mol/L]
Case 0	Elix	0
Case 1-1	NaCl	0.1
Case 1-2		0.6
Case 2-1	CaCl <sub>2</sub>	0.1
Case 2-2		0.6
Case 3-1	AlCl <sub>3</sub>	0.1
Case 3-2		0.6

降速度を算出する手法を用いて検討した。沈降速度の算出原理は、時間的な濁度の減少と時々刻々の粒度分布の変化から測定範囲内の粒子が沈降によって時間が経過すると計測されなくなることを用いて粒径毎の沈降速度を算出するものである。

また、凝集性を検討するために沈降実験を実施した。沈降実験は、吸着イオンを交換した泥 150 mL と表-1 に示す溶質の種類、イオン強度の溶液 600 mL を  $\phi=60$  mm の有栓メスシリンダーに加え、栓を閉め 1 分以上攪拌した後静置した。実験中は定点カメラ (TLC200, brinno) を用いて 10 分毎に画像を撮影し、水面から 1.5 cm 下の輝度 (=濁度に変換) を連続的に測定し、初期濁度 (1800 mg/L) が 1/10 (180 mg/L) まで低下する時間  $T_{1/10}$  (hour) を凝集性の指標として求めた。

### ③ゼータ電位の測定

①で作成した吸着陽イオンを変化させた泥に対して、ゼータ電位・粒径測定システム (ELSZ-1000, 大塚電子社製) を用いてゼータ電位を測定した。ゼータ電位の測定時には純水だけでなく、イオン強度を 0.02, 0.1, 0.6 mol/L に変化させた溶液を用いることで、吸着イオンとイオン強度を変化させた条件でのゼータ電位を測定した。ゼータ電位は泳動速度をもとに Smoluchowski 式により算定した。

## 4. 研究成果

### ①泥表面に吸着する陽イオンの交換

図-1 に表-1 に示す溶質の種類、イオン強度を変化させた溶液と海底泥を混合させた後に泥表面に吸着する陽イオンを測定した結果を示す。Case 0 より、海底泥に吸着する陽イオンは海水に主に含まれるナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオンであり、吸着陽イオンの半分以上がカルシウムイオンであることがわかる。これは、海底泥の間隙水は海水であるため、カルシウムイオン濃度はナトリウムイオン濃度と比較して低いが、イオン交換順位より、吸着陽イオンは  $Ca^{2+} > K^{+} > Na^{+}$  の順で交換しやすいため、カルシウムイオンが最も土粒子に吸着している。ただし、NaCl 溶液で混合した Case1-1, Case1-2 では、 $Na^{+}$  の吸着イオン量が増加している。一般的にイオン交換はイオン交換順位に依存して生じるため、カルシウムイオンからナトリウムイオンへの陽イオン交換は起こらないと考えられるが、イオン交換現象を定式化した Wada<sup>1)</sup>らによると、イオン交換現象はイオン交換順位だけでなく、溶液のイオン濃度にも依存することが示されている。Case1-1, Case1-2 においては、ナトリウムイオン濃度が高いためカルシウムイオンからナトリウムイオンへの陽イオン交換が生じた。Case2-1, Case2-2 においては、 $CaCl_2$  溶液との交換によりナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオンの吸着イオン量が低下し、カルシウムイオン量の吸着割合が高くなっている。これらのことから、溶液の種類を変えることで泥に吸着する陽イオンの種類を変化させることができた。

1) S. Wada, H. Seki; Ca-K-Na exchange equilibria on a smectitic soil: Modeling the variation of selectivity coefficient, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 40(4), pp.629-636, 1994.

### ②沈降速度、凝集性の測定

沈降速度は、Case2-2 の試料に対して溶液を純水と 30psu の塩水で測定し、Case3-2 の試料に対して溶液を純水として測定した。図-2 に粒径分布に対する沈降速度の分布を示す。また、結果の比較を容易にするため、初期の粒子の存在割合を用いて全ての粒子の沈降速度を平均した平均沈降速度を算出した。実験条件と平均沈降速度を表-2 に示している。複数回測定した結果から沈降速度の測定誤差は 1 割程度であることがわかった。

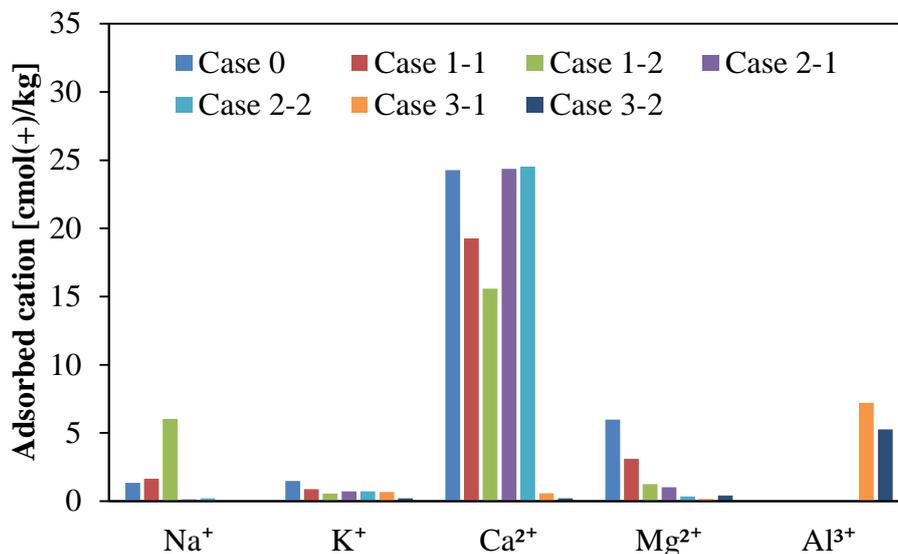


図-1 吸着イオンの変化

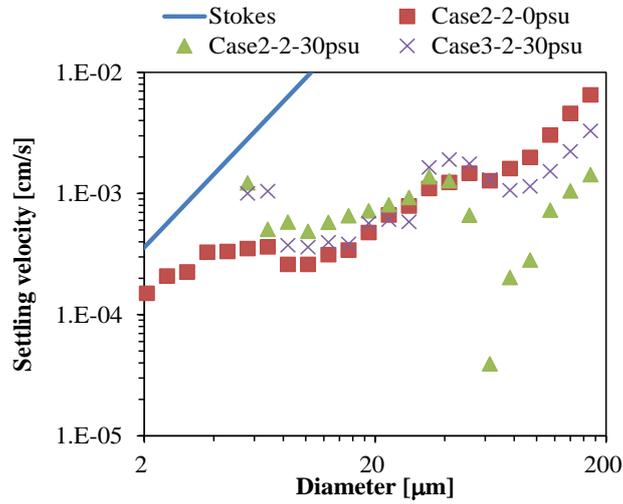


図-2 粒度分布に対する沈降速度

表-2 実験条件と平均沈降速度

Case	Solution [psu]	Averaged settling velocity [cm/s]
Case2-2-0psu	0	0.00076
Case2-2-30psu	30	0.00084
Case3-2-30psu	30	0.00066

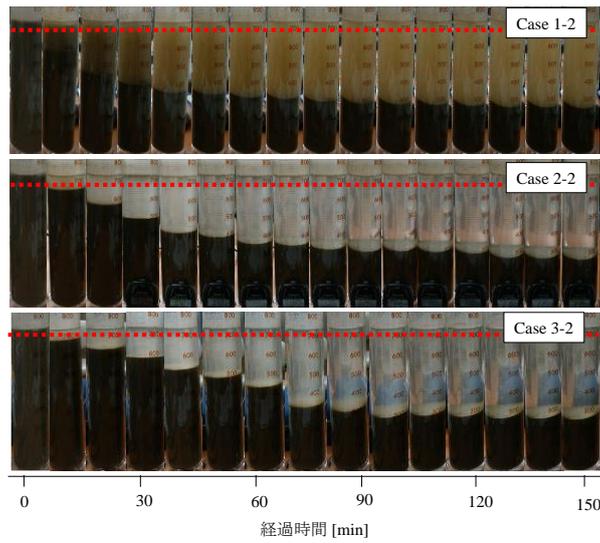


写真-1 沈降実験の一例 (赤点線部分の濁度を連続的に測定)

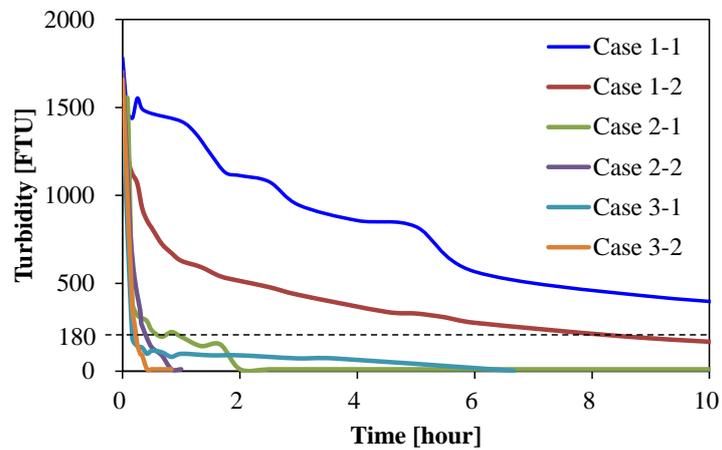


図-3 濁度の経時変化

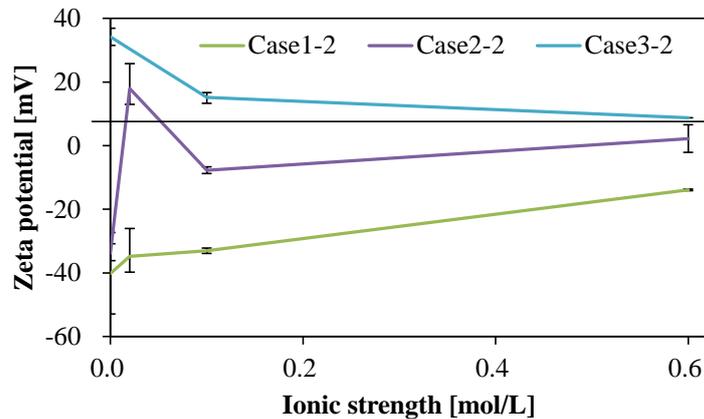


図-4 吸着イオンとイオン強度の違いによるゼータ電位の変化

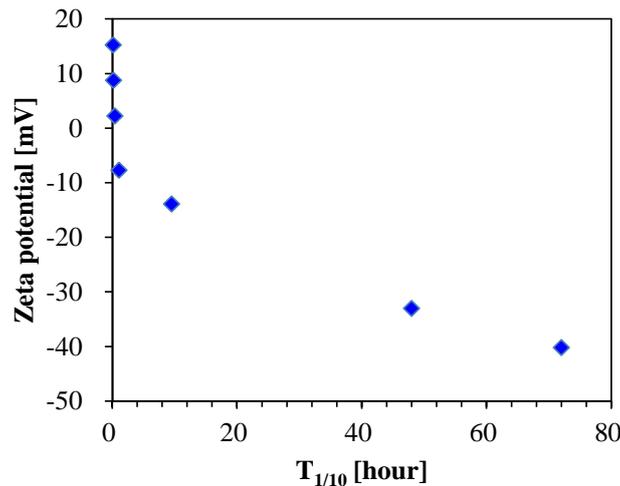


図-5 ゼータ電位と  $T_{1/10}$  の関係

一般的に純水と塩水での沈降速度を比較すると、塩水ではイオン強度の増加は電気二重層厚の減少となるため、フロック化し、沈降速度が速くなることがわかっている。本実験結果では塩水の場合に  $30\mu\text{m}$  以上の粒子の沈降速度が低下しているが、全体的には沈降速度に大きな差は見られなかった。その理由として、本実験では溶液の濁度が非常に低い ( $0.1\text{g/L}$  程度) ため、実験開始後には粒子同士が接触せず、フロックが生じていないことが予想される。このことから、本手法ではフロック化した粒子の沈降速度を検討することができなかった。

沈降速度に代わる凝集性の指標を求めめるため、沈降実験を実施した。沈降実験の測定結果の一例を写真-1 に示す。実験開始時は懸濁状態が一様であるが、時間が経つにつれて上澄み液の層と泥層に分離し界面が生じる。水面から  $1.5\text{cm}$  下の輝度を連続的に測定し、濁度に換算した結果を図-3 に示す。同じイオン強度であれば、1 価のナトリウムイオンが多く吸着した泥は濁度の減少が遅く、 $T_{1/10}$  が大きくなり (=凝集性が低く)、一方で3 価のアルミニウムイオンや2 価のカルシウムイオンなどの陽イオンが多く吸着した泥は濁度の減少が早く、 $T_{1/10}$  が小さくなる (=凝集性が高い) ことがわかった。また、吸着イオンが同程度でイオン強度が  $0.1\text{mol/L}$  と  $0.6\text{mol/L}$  の場合は、イオン強度が高いケースで  $T_{1/10}$  が小さくなることがわかった。ただし、その差は吸着イオンに1 価のナトリウムイオンが多い場合は大きい、2 価のカルシウムイオン、3 価のアルミニウムイオンが多い場合は小さい。

### ③ゼータ電位の測定

吸着陽イオンと溶液のイオン強度を変化させた時のゼータ電位の測定結果を図-4 に示す。ゼータ電位の測定に使用した海底泥は同じ地点の泥であるが、採取年が異なる。ただし、表-1 に示す条件で吸着陽イオンを交換した結果、吸着陽イオンは図-1 と同程度であった。なお、ゼータ電位の測定は複数回行っており、図-4 には誤差範囲を示しているが、その誤差は数  $\text{mV}$  程度であった。

採取状態の底泥のゼータ電位は純水で測定すると  $-40\text{mV}$  程度であるが、アルミニウムイオンやカルシウムイオンが吸着した泥のゼータ電位は純水で測定するとそれぞれ  $+30\text{mV}$ 、 $-30\text{mV}$  となり、ゼータ電位が増加した。また、吸着陽イオンが同じ泥でも溶液のイオン強度が増加するとゼータ電位が増加した。これは、ゼータ電位が本当の表面電位を測定しているのであれば溶媒のイオン強度の変化に依存せず一定値になるが、表面から離れた場所の電位を測定しているため、周囲のイオン強度にも依存してゼータ電位が変化しているためであると考えられる。Chassagne ら<sup>2)</sup>によると、ゼータ電位は表面電位と電気二重層厚の影響を受けて変化することを

示している。これは、表面電位が吸着イオンの種類や濃度によって変化し、電気二重層がイオン強度によって変化することを考えると、ゼータ電位は表面電位の変化だけでなく、イオン強度の変化に応じて変化する電気二重層厚の変化も含んでいることがわかる。

図-5 に吸着イオンが同じ条件の図-3 から得られた  $T_{1/10}$  と図-4 から得られたゼータ電位の関係をまとめた結果を示す。図-5 より、ゼータ電位の絶対値が小さくなると凝集性が高くなることがわかる。また、ゼータ電位は吸着陽イオンと溶液のイオン強度の両方の影響を受けて変化しており、溶液のイオン強度を変化させることでイオン強度と吸着イオンの効果を含んだ沈降速度を推定可能であることがわかった。

2) C. Chassagne, F. Mietta, J.C. Winterwerp: Electrokinetic study of kaolinite suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.336, pp.352–359, 2009.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. 鈴木 貴博, 森本 優希, 日比野 忠史, 中下 慎也: 堆積泥中のイオンや有機物量が液性限界値に及ぼす影響, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol.73, No.2, pp.1255-1260, 2017.11. (査読有)
2. 鈴木 貴博, 樋森 祐介, 日比野 忠史, 中下 慎也: 底泥に吸着する陽イオンや溶液中のイオンが泥の堆積特性に及ぼす影響, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol.74, No.2, pp.1177-1182, 2018.11. (査読有)

## 6. 研究組織

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。