

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18688013
 研究課題名（和文）地域環境におけるコロイド成分の凝集分散ダイナミックスの解明に向けた基礎的研究
 研究課題名（英文）Fundamental study on the dynamics of colloid aggregation in rural environments
 研究代表者
 小林 幹佳（KOBAYASHI Motoyoshi）
 岩手大学・農学部・准教授
 研究者番号：20400179

研究成果の概要：

地域におけるコロイド成分の凝集分散動力学の解明に必要な解析および実験手法の確立を目指し、条件の明確な場において、十分にキャラクタライズされた標準コロイドの凝集分散、沈着、荷電特性の実験および理論による解析を行った。その結果、古典的な電気泳動理論、電気二重層理論や軌道理論が荷電・凝集・沈着挙動の解析に有効であること、高分子電解質が荷電・凝集挙動に多大な影響を及ぼすことが明らかになった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2007 年度	800,000	240,000	1,040,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	12,500,000	3,750,000	16,250,000

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：水理，土壤物理，コロイド，凝集，分散

1. 研究開始当初の背景

水環境や土壌などの地域環境に存在する粘土や腐植物質などの微細なコロイド成分は、大きな比表面積を持ち、多量の栄養塩や汚染物質を収着・保持する。この時、コロイド成分が土壌中あるいは河床等に留まっていれば、それらは物質の貯蔵庫としての役割を果たす。しかし、一旦、コロイド成分が動き始めると、それらは物質のキャリヤとして働く。そのため、農業用水路、感潮河川や土壌などの地域環境における物質動態機構の解明・制御には、コロイド成分の輸送特性の把握が重要となる。

コロイド成分は、周囲の水質や流れなどの環境条件に応じて、互いに凝集しフロックと

呼ばれる凝集体を形成したり、砂礫など大きな粒子へと付着したり、あるいはバラバラに分散したりし、水理学的な輸送単位を動的に変化させる。したがって、地域環境における物質循環の素過程として、環境条件に対応して変化するコロイド成分の凝集・付着・分散の動的挙動を理解することが必要となる。

2. 研究の目的

研究全体の構想としては、地域環境の物質動態解明に必要な環境中でのコロイド成分の複雑な凝集ダイナミックスを扱うための解析・実験・観測の手法を確立することが目的となる。その実現の第一歩として、本研究課題では現象解析のツールを確立するこ

とに主眼を置く。

環境中での凝集のダイナミクスは、物理化学的条件と水理学的条件の協同現象によって支配される。これらを解析する上での土台と考えられるのは、1940年代に Derjaguin と Landau, Verwey と Overbeek により提案されたいわゆる DLVO 理論と 1970 年代に発展した流体力学的軌道理論であると考えられる。しかしながら、これらの理論の定量的な妥当性を系統的な実験によって検討した例は少なく、解析ツールとしての定量的な信頼性については疑問点も残されている。

そこで本課題では、まず、標準的なモデルコロイドを準備し、そのコロイド化学的な性質を十分に評価する。次いで、輸送条件の明確な種々の条件下においてモデルコロイドの凝集分散実験を行う。特に、申請者の知る限り、これまで世界的にもほとんど取り組まれていない流れ場における異種粒子間のヘテロ凝集速度の実験研究に重点を置く。得られた実験結果を DLVO 理論が組み込まれた軌道理論によって解析し、基本となる理論の妥当性を検討する。理論の妥当性が明らかになった段階で、より複雑な腐植物質や粘土などの環境コロイドを対象を移し、モデルコロイド系での結果を基準として、実験・解析の有効性の範囲を拡張する。以上を通して、地域環境におけるコロイド成分の凝集分散ダイナミクスの解明に必要な解析および実験手法の確立を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、上述の研究目的を達成するため、申請者がこれまで採用し研究成果と経験を蓄積してきたコロイド粒子の輸送挙動の水理学的評価が可能な場において、コロイドの物理化学的特性の評価手法を組み合わせながら、コロイドの凝集分散実験を行った。得られた結果を可能な限り物理的意味の不明確なパラメータを排除して理論的に解析した。両者の比較から既存の理論の適用性を吟味した。

まず、コロイドの準備とキャラクタリゼーション、測定装置などの実験系の設定を行った。具体的な実験系として、モデルコロイド粒子としては一定の負荷電を持つポリスチレンサルフェイトラテックス粒子、正荷電を持つポリスチレンアミジンラテックス粒子、シリカ、ジルコニアなどの酸化鉱物粒子を採用した。コロイド表面の物理化学性は、pH、イオン強度、イオン種の変化、多糖類、合成高分子などの添加、粒径を変化させることにより制御した。

凝集沈着・分散実験を行う場として、申請者が研究の実績を持つ純粋ブラウン拡散場、粒子充填層、攪拌乱流場を設定した。環境条件に応じて変化するコロイド粒子の界面特

性として、電位差滴定法や電気泳動光散乱法を用いて得られる実験データを理論的に解析し、表面電荷と表面電位とを評価した。

実験系の設定が終わった段階で、コロイドの凝集分散ダイナミクスを理解するための基本となる初期凝集速度と形成されたフロックの物理性を、コロイド粒子の物理化学的特性と粒子の輸送様式を変数として測定した。凝集速度を測定する方法として、顕微鏡ビデオによる直接観察法、分光光度計を用いた吸光光度法、動的散乱法装置を相補的に使用した。フロックの物理性のうち、強度については収縮流による分散実験を行った。

以上の実験により得られた結果をこれまで改良・構築されてきた DLVO 理論と軌道理論によって解析した。解析に必要なコロイド粒子表面の物理化学的特性は界面特性の実験から得られた結果を援用し、unknown な要因を取り除いた。これにより理論そのものの妥当性を検討した。

4. 研究成果

本研究により得られた成果の要約を以下に記述する。

(1) フロックの破壊強度

オリフィス収縮流によりラテックスフロックを破壊し、残存したフロックの大きさから破壊強度を算出した。その結果、フロックの破壊に要する力は数 nN であることが明らかとなった (図 1)。また、ブラウン運動により形成されたフロックの破壊力は大きさによらずほぼ一定であり、形成時のクラスター間の接点力により決まっていると考えられた。乱流場で形成されたフロックの場合には、大きいフロックほどクラスター間の接点数が増加したことが示唆された。今後はクラスター間接点数の決定要因を明らかにする必要がある。

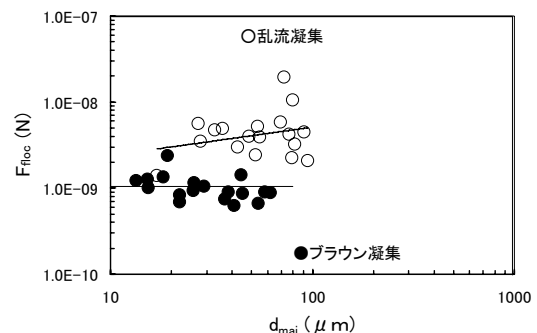


図 1 フロックの破壊力と大きさの関係

(2) モデル粒子の電気泳動

一価と二価の対イオンが存在する溶液中におけるラテックス粒子の電気泳動実験を行い、実験結果を緩和効果とすべり面の効果を含む標準モデルにより検討した。緩和効果を考慮した理論値(図2の実線)は実験値(図2の記号)と同様の傾向を示した(図2)。理論値と実験値を定量的に一致させるためにはすべり面の導入が必要であった。実験値と理論値の比較から、表面からすべり面までの距離は水和イオンのオーダーである0~0.25nmの範囲にあると推定された。本研究のような二価イオンの存在下での電気泳動速度の精緻な解析はこれまで報告されておらず国際誌への論文投稿の際にも高い評価を受けた。

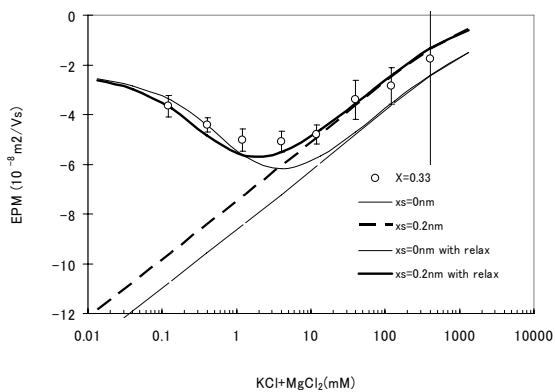


図2 ラテックス粒子の電気泳動移動度(EPM)と電解質濃度の関係

(3) 拡散場におけるヘテロ凝集

異符号に帯電したシリカ粒子とアミジンラテックス粒子間のブラウン拡散による凝集速度をpH、塩濃度を系統的に変化させて測定した。得られた実験結果(図3の記号)をDLVO理論によって解析(図3の線)した。その結果DLVO理論がヘテロ凝集に対して

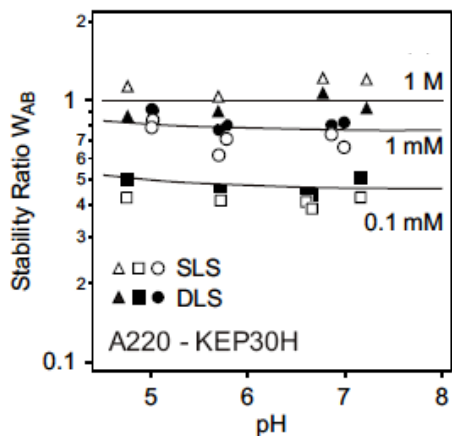


図3 ヘテロ凝集の安定度WとpHの関係

も十分に適用できることを確認した。拡散場とはいえ高塩濃度の領域でのヘテロ凝集速度はあまり得られておらず得られたデータの学術的な価値は高い。また引力的な電気二重層力の存在下においては表面電位の影響は小さいという意外な結果を実験的に示した点にも価値がある。

(4) 流れ場におけるヘテロ凝集

異符号に帯電した粒子間の乱流ヘテロ凝集過程について検討するため、正に帯電するAmidine Latex粒子と負に帯電するSulfate Latex粒子を採用し、攪拌乱流場における両粒子間のヘテロ凝集速度を吸光度の変化から測定した。測定から、粒径が大きく攪拌強度が強いほど、また塩濃度が低いほど凝集速度が速いという結果が得られた(図4)。このような実験データはこれまで報告されておらず学術的な価値は高い。

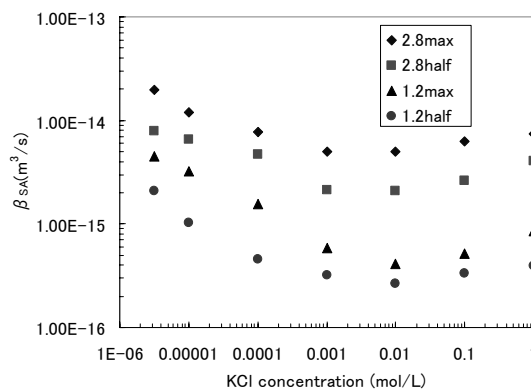


図4 乱流ヘテロ凝集速度と塩濃度の関係

(5) 粒子充填層における沈着速度

粒子充填層内でのコロイド粒子の沈積過程を理解することは、水処理における濁質成分の深層ろ過や土壌中のコロイド輸送を予測し制御する上で重要となる。本研究ではジ

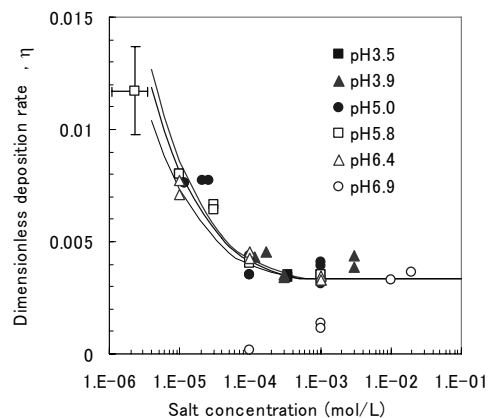


図5 無次元沈積速度と塩濃度の関係

ルコニア充填カラムにおけるラテックス粒子の沈積速度を実験により検討した。その結果、引力的電気二重層力が作用する系の沈積速度は、pHによらず、塩濃度が0.1mM以上ではほぼ一定で、0.1mM以下では塩濃度の低下とともに増加することがわかった。沈積速度の測定値(図5の記号)はDLVO理論を考慮した軌道理論による計算値(図5の線)とよく一致した。引力的な電気二重層力の存在下においては表面電位の沈積速度にあたる影響は小さいという理論的な予測を実験的に証明した内容を持ち、学術的・実用的に価値がある。

(6) シリカの荷電に及ぼす高分子電解質の効果

電位差滴定実験と電気泳動実験により poly(DADMAC)(N,N-diallyldimethylammonium chloride)の存在下におけるシリカ粒子の荷電挙動を検討した。その結果、シリカに吸着したDADMACは表面のシラノール基を脱プロトン化し、あらたな電荷を誘発することが分かった(図6)。この挙動は修正されたSternモデル(図6の線)により定性的に記述された。今後はSternモデルと実際の界面構造との関係を明らかにする必要がある。

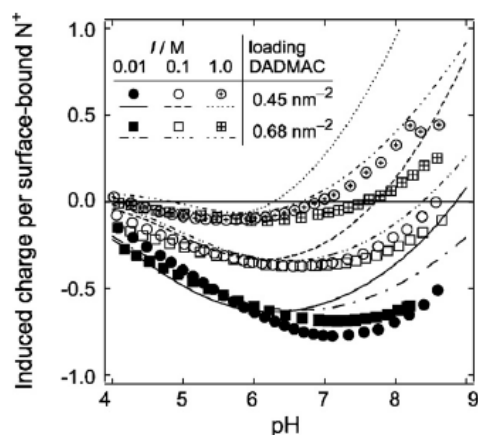


図6 高分子電解質(DADMAC)により誘発されたシリカの荷電量

(7) シリカの凝集に及ぼす多糖類の効果

コロイド分散系の流動特性や分離特性を高度に制御するためには、コロイド粒子の凝集分散挙動を理解することが重要となる。自然水中では、腐植酸や多糖類などの天然の高分子電解質が系の安定性や流動特性に影響を与えている。本研究では、多糖類の代表であるアルギン酸がシリカ粒子の凝集に与える影響を、動的光散乱法を用いた凝集実験により検討した。その結果、共存する塩がカルシウムの場合には凝集が促進され、カリウムの場合には凝集が抑制されることが分かった(図7)。前者はアルギン酸がカルシウムと反応して形成するゲルがシリカ粒子間を架

橋して凝集を促進し、後者は立体安定効果が作用して粒子が安定化したためだと考えられる。この結果は環境中での凝集挙動の理解や分散系の制御を考える際の指針となる。

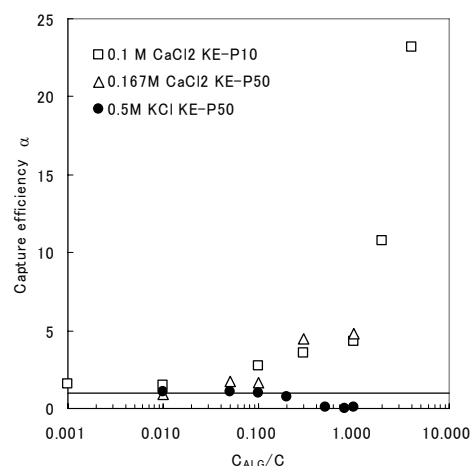


図7 凝集効率とアルギン酸濃度の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① Cakara, D., Kobayashi, M., Skarba, M., and Borkovec, M., Protonation of silica particles in the presence of a strong cationic polyelectrolyte, *Colloids and Surfaces A*, in press, 査読有
- ② Kobayashi, M., Nanaumi, H., and Muto, Y., Initial deposition rate of latex particles in the packed bed of zirconia beads, *Colloids and Surfaces A*, in press, online available, in press, 査読有
- ③ Kobayashi, M., Aggregation of unequal-sized and oppositely charged colloidal particles in a shear flow, *Journal of Applied Mechanics, JSCE*, 11, 517-523, 2008, 査読有
- ④ Kobayashi, M., Electrophoretic mobility of latex spheres in the presence of divalent ions: Experiments and modeling, *Colloid and Polymer Science*, 286, 935-940, 2008, 査読有
- ⑤ Kobayashi, M., Kinetics of shear coagulation of oppositely charged particles: A trajectory analysis *Theoretical Applied Mechanics Japan*, 56, 267-272, 2007, 査読有

- ⑥ 足立泰久, 小林幹佳, 福原康之, オリフィス収縮流れを用いたフロックの破壊強度に関する研究, 日本レオロジー学会誌, 35, 69-72, 2007, 査読有

[学会発表] (計 16 件)

- ① 佐々木章乃, 小林幹佳, 一価と二価の対イオンが混合した溶液中におけるラテックス粒子の電気泳動, シンポジウム「ナノ, バイオ, 環境科学の基礎としての界面動電現象」, 2009. 3. 7, つくば・筑波大学
- ② 阿部勉, 牛米慶太, 細田貴之, 小林幹佳, 二種類の塩の混合がアルギン酸存在下でのシリカ粒子の凝集に与える影響, シンポジウム「ナノ, バイオ, 環境科学の基礎としての界面動電現象」, 2009. 3. 7, つくば・筑波大学
- ③ 小林幹佳, 渡邊祐二, 乱流中における異符号に帯電したコロイド粒子の凝集速度, 農業農村工学会平成 20 年度応用水理研究部会研究集会, 2008. 12. 9, 弘前・弘前大学
- ④ Kobayashi M., Research topics on irrigation and environmental engineering in Iwate University, IU-UGAS/IU-COE Joint Symposium -The Effect of Climate Change on Biological Systems in Cold Regions -, 2008. 10. 27, Morioka・Aiina Hall
- ⑤ 小林幹佳, 剪断流中における異径・異符号帯電コロイド粒子の凝集, 第 11 回応用力学シンポジウム, 2008. 9. 9, 仙台・東北大学
- ⑥ Adachi, Y., Kobayashi M., and Ooi, S., Structure and strength of flocs in relation to the rheology of coagulated suspensions, Core-to-core: Young researchers symposium, 2008. 8. 29, Melbourne・University of Melbourne
- ⑦ 小林幹佳, 石橋大悟, 乱流中における凝集速度定数の吸光度法による評価, 平成 20 年度農業農村工学会大会講演会, 2008. 8. 26, 秋田・秋田県立大
- ⑧ Kobayashi, M., Nanaumi, H., and Muto, Y., Initial deposition rate of latex particles in the packed bed of zirconia beads, The 5th International Conference on Interface against Pollution, 2008. 6. 2 (Kyoto・Kyoto

University)

- ⑨ Kobayashi, M. and Watanabe, Y., Kinetics of turbulent heterocoagulation between oppositely charged particles, The 8th International Electrokinetics Conference, 2008. 5. 19, Santa Fe・Bishops Lodge
- ⑩ 小林幹佳, 球状粒子の電気泳動: モデルと実験, 日本油化学会オレオナノサイエンスシンポジウム 2007 - ナノゲル多孔質体の界面および移動現象と環境 -, 2007. 11. 19, 東京・東京理科大学森戸記念館
- ⑪ Kobayashi, M., Electrophoretic mobility of latex spheres: Experiments and modeling, Japan-Australia Symposium, The 60th Divisional Meeting on Colloid and Interface Chemistry, The Chemical Society of Japan, 2007. 9. 22, Matsumoto・Shinshu University
- ⑫ 小林幹佳, 七海宏子, 武藤由子, ジルコニア充填層におけるラテックス粒子の沈積速度, 平成 19 年度農業農村工学会大会講演会, 2007. 8. 28, 松江・島根大学
- ⑬ 小林幹佳, 異符号に帯電した微粒子間の剪断凝集速度: 軌道解析, 第 56 回理論応用力学講演会, 2007. 3. 9, 東京・日本学術会議
- ⑭ 小林幹佳, 球状粒子を用いたコロイド安定性の解析, 土・水・生命環境とコロイド界面現象 サマースクール 2006, 2006. 9. 1, つくば・筑波大学
- ⑮ 三輪 弼, 佐藤健司, 小林幹佳, いさわ南部地区ポーラスコンクリート水路における堆砂とその変化, 平成 18 年度農業土木学会大会講演会, 2006. 8. 10, 宇都宮・宇都宮大学.
- ⑯ 小林幹佳, LIN Wei, SKARBA Michal, MU Changdao, GALLETTO Paolo and BORKOVEC Michal, 異符号帯電コロイド粒子間のブラウンヘテロ凝集速度, 平成 18 年度農業土木学会大会講演会, 2006. 8. 9, 宇都宮・宇都宮大学.

[図書] (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 幹佳 (KOBAYASHI Motoyoshi)

岩手大学・農学部・准教授

研究者番号：20400179