

令和 4 年 5 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01530

研究課題名(和文) ナノ材料の地盤内移動特性解明と移動モデル構築

研究課題名(英文) Understandings and model developments of transport characteristics of nano-materials in soils

研究代表者

濱本 昌一郎 (hamamoto, shoichiro)

東京大学・大学院農学生命科学研究科(農学部)・准教授

研究者番号：30581946

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、土壤に供給されたナノスケール材料(NM)の土壤内分配・移動特性を明らかにし、NMの土壤内移動モデルを提案することを目的とした。NMとして、ナノ粒子についてはカルボキシルラテックス粒子(CL)を、ナノバブル(NB)については酸素と空気ナノバブルを用いた。これらNMを用いた室内カラム輸送実験から、沈着共存粒子の存在や多価イオンの存在が、NBまたはCLの多孔質体内輸送を阻害すること、間隙水のイオン強度の攪乱がNBまたはCLの脱離挙動に大きく影響を与えることを明らかにした。これらNMの多孔質内挙動はNMと充填粒子間の可逆・不可逆的な付着・脱離を考慮した移流分散方程式で表現することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

国内外の各地で顕在化している土壤・地下水汚染問題の解決には、汚染土壤の効率的な浄化手法の確立が不可欠である。汚染土壤の浄化手法の中でも、近年、ナノスケール材料(例えば、ゼロ価鉄粒子等の人工ナノ粒子や酸素ナノバブル)の利用が注目されている。土壤浄化にNMを利用する際には、NMの土壤内移動とその運命予測が重要な鍵を握る。本研究結果から、土壤内でのNM挙動に影響を与える支配的要因を整理し、既存の多孔質体内の物質移動方程式を修正することで、NM挙動を表現することが可能となった。土壤環境へのNMのさらなる利活用を考える上で貴重な基礎的知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study was to characterize the transport characteristics of nanoscale materials (NMs) including nanobubbles (NBs) and nanoparticles (Carboxylate latex, CL) in porous media. Laboratory column experiments using NMs revealed that the presence of deposited colloidal particles and multivalent ions inhibited the transport of NBs or CLs within the porous media, and that the desorption of deposited NBs or CLs was enhanced as the ionic strength of the porewater decreased. These behaviors of NBs in the porous media could be expressed by advection-dispersion equations considering reversible and irreversible attachment and desorption between NMs and packed particles.

研究分野：土壤物理学

キーワード：ナノ材料 ナノバブル コロイド粒子 多孔質体 物質輸送

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

国内外の各地で顕在化している土壤・地下水汚染問題の解決には、汚染土壤の効率的な浄化手法の確立が不可欠である。汚染土壤の浄化手法の中でも、近年、ナノスケールのゼロ価鉄粒子等の人工ナノ粒子(粒径数 nm-数 100nm)を用いた浄化法が注目されている。これらの人工ナノ粒子は、その表面活性や移動性の高さから、汚染土壤内の揮発性有機化合物の無害化、重金属の不溶化・固定を大幅に促進することが室内実験・フィールド実証実験で報告されている。また、同じくナノスケールの物質としてナノバブルを用いた土壤汚染浄化も検討されている。ナノバブルは気泡径が数 nm~1 μm 程度で、比表面積が大きく、液体中の滞留時間も長くなるため分散性に優れる。ナノ粒子やナノバブルといったナノスケールの物質(ナノ材料(マテリアル)、以後 NM)を活用した土壤汚染浄化工法は、汎用性が高く効率的な原位置浄化が可能といった点で、近年注目されている。土壤浄化に NM を利用する際には、NM の土壤内移動とその運命予測が重要な鍵を握る。土壤に供給された NM は、汚染物質を無害化・不溶化するだけでなく、固相・気相や汚染物質への分配を伴いながら、液相内を移動する。これまでの研究は NM による汚染物質の浄化能力に注目したものが多く、NM の移動機構についてもモデル多孔質体を対象とした研究が大半である。従って、NM の固液/気液界面での捕捉特性や、土壤-NM 間の吸着・脱離特性と土壤特性との関係など自然土壤での NM の土壤内移動機構に関しては学術的に理解されていない。従って NM の移動領域の推定や汚染物質担体輸送の予測に活用できるモデル構築に関する研究もほとんどない。

2. 研究の目的

本研究では、土壤に供給された NM の土壤内分配・移動特性を明らかにし、NM の土壤内移動モデルを提案する。特に間隙水の化学的特性(イオン種、イオン強度、pH)や共存物質の存在が、多孔質媒体における NM 挙動に与える影響を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究で扱う NM (粒(気泡)径数 nm-数 100 nm)として、ナノ粒子については人工コロイド粒子としてカルボキシルラテックス粒子を、ナノバブルについては高い溶存酸素濃度が期待できる酸素と空気ナノバブルを用いた。土壤試料は、基本的土壤物理・化学量を把握している模擬多孔質媒体として豊浦砂またはガラスビーズを用いた。室内実験を中心として、主に NM の荷電特性、NM の充填粒子への吸着・脱離特性などを調べるのに加え、室内土壤カラム実験として、模擬土壤カラムへの NM (ナノ粒子・ナノバブル単体または混合体)注入実験を行った。異なる環境条件で土壤からの NM 流出特性を調べるとともに、NM の土壤内移動モデルの検証を行った。

4. 研究成果

(1) 多孔質媒体中のナノバブル輸送挙動(沈着コロイド粒子の影響)

ガラスビーズを水中充填した直径 5 cm、高さ 6.05 cm のアクリル製カラムに、ナノバブル(NB)およびカルボキシルラテックス粒子を通水する実験を行った。NB 水として加圧溶解法による NB 製造装置(FZ1N-10-1, IDEC 社)を用いて作成した O₂NB 水を用いた。O₂NB 水および CL 粒子懸濁液を NaCl 1 mM かつ NaHCO₃ 0.4 mM となるように調製し実験に用いた。調製した試料溶液の気泡あるいは粒子数密度および平均直径を共振式質量分析計(Archimedes, Malvern)により測定した。得られた O₂NB 水の平均気泡径は約 180 nm、CL 粒子の平均粒径は 560 nm であり、気泡数密度は $1.3\sim 1.5\times 10^5$ 個/mL、粒子数密度は $8.6\sim 8.8\times 10^5$ 個/mL であった。通水手順は次の通りである。まず、ガラスビーズ由来のアルカリ成分を中和するために、ガラスビーズを充填したカラムに 1 mM HCl 溶液を通水した。その後、CL 懸濁液および NB 水と同じ 1 mM NaCl, 0.4 mM NaHCO₃ に調整した水溶液(バックグラウンド水溶液)をカラムの下端から上端へと流出液の pH, EC が安定するまで通水した。次いで、NB 水あるいは CL 懸濁液に切り替えて、約 5 PV (PV: 流出液量/間隙体積)通水した後、再度バックグラウンド水溶液に切り替え、約 3 PV 通水した。さらに、先に NB 水を通水した場合は CL 懸濁液を、CL 懸濁液を通水した場合は NB 水を同じく約 5 PV 通水した。カラムからの流出液を約 0.3 PV ずつ採水し、流出液量、電気伝導度(EC), pH, 濁度、気泡数密度、粒子数密度を測定した。本実験では、濁度と気泡あるいは粒子数密度の間に高い相関関係が認められたことから、本研究では気泡数密度ならびに粒子数密度について濁度により間接的に評価した。

Fig. 1 に、流出液中の O₂NB の相対濁度と PV の関係を示す。いずれを先に通水した場合でも、各試料溶液を注入後約 1 PV 程度で相対濁度が急激に増加し、CL 粒子あるいは O₂NB の流出が見られた。Fig. 1 より、先に NB 水を通水した場合には、立ち上がり後の流出液の相対濁度が約 0.6 に達したが、先に CL 懸濁液を通水した場合には、相対濁度はおよそ 0.2 までしか増加しなかった。すなわち、カラム充填試料への CL 粒子の沈着が O₂NB のカラム内への捕捉率を増加させたといえる。この結果は、先にガラスビーズ表面に沈着した CL 粒子が疎水性相互作用により O₂NB の新たな吸着サイトとして作用し、O₂NB の沈着を促進したためだと考えられる。

室内実験から得られた NB の流出濃度曲線は、既存の移流分散方程式を修正することで精度よく再現することができた。また、上記通水実験の後、イオン交換水を通水することで沈着 NB の脱離が確認できた。イオン強度低下に伴う NB の脱離挙動についても、上記移動方程式に溶質移動に関する支配方程式をカップリングすることで再現することができた。上記実験に加え、溶存イオン種や pH、イオン強度といった間隙水の化学的特性が NB 挙動に与える影響について室内カラム実験を通して明らかにした。特に多価陽イオンの存在が NB の沈着を促進することを実験的に明らかにし、DLVO 理論に基づく NB と充填粒子間の相互作用エネルギーから、NB の沈着挙動を考察した。このように、土壌（多孔質媒体）内における NB 挙動の沈着・脱離挙動に関する貴重な基礎的知見を得た。

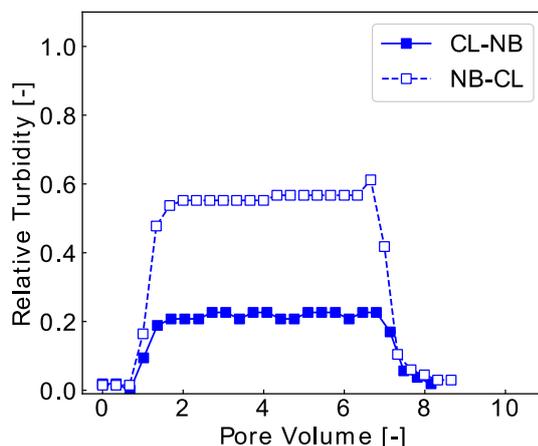


Fig.1 ナノバブル流出液の相対濁度と PV の関係。

(2) 多孔質媒体中のナノ固体粒子輸送挙動（陽イオン交換反応の影響）

Ca²⁺とNa⁺の陽イオン交換反応を伴うコロイド粒子の流出特性を明らかにすることを目的とし、豊浦砂を充填したカラムを用いたコロイド輸送実験を行った。実験に用いたコロイド粒子は平均粒径 500 nm 及び 200 nm のカルボキシラテックス粒子 (CL) である。2 または 0.5 mM に調整した CaCl₂ 水溶液に対して CL を添加した。充填試料には豊浦砂を用いて、直径 5.0 cm、高さ 6.0 cm のカラムに水中充填した。豊浦砂を充填したカラムに CL 懸濁液と同じ pH 及びイオン強度に調整したコロイドを含まない電解質水溶液 (BG 水溶液) を通水し、その後 CL 懸濁液 (Phase 1)、BG 水溶液 (Phase 2)、純水 (Phase 3) の順で通水した。続けて豊浦砂表面において陽イオン交換反応を生じさせるため、NaCl 水溶液をカラムに通水した (Phase 4)。最後に再び純水を通水し、豊浦砂粒子表面に沈着した CL の洗い流しを行った (Phase 5)。一定フラックス条件で通水し、CL 懸濁液の通水開始から約 0.3 PV (PV: 流出流量/間隙体積) ごとに流出液を採取した。本実験では吸光度から流出液のコロイド粒子濃度を算出して用いた。

Fig. 2 にカラム通水実験によって得られた CL の流出濃度曲線を示す。Phase 3 において純水を通水すると、Phase 切り替えからおよそ 1 PV の、カラム内部の間隙水のイオン強度が減少した時点で相対濃度 0.53 をピークとする CL の流出が確認された。Phase 4 において NaCl 水溶液を通水中、すなわち豊浦砂表面において Ca²⁺と Na⁺の陽イオン交換反応が進行中、CL の流出は確認できなかった。一方、Phase 5 で再び純水を通水し間隙水のイオン強度を下げると、CL の流出が確認された。以上の Ctrl 条件でみられた CL の沈着・脱離の挙動は他の実験条件でカラム通水実験を行った際も同様であった。各 Phase において異なる水溶液通水中のコロイド粒子と豊浦砂粒子の相互作用エネルギーを、DLVO 理論を用いて、ファンデルワールス引力と静電的斥力の和として計算した。計算の結果 Phase 4 を代表する 10 mM NaCl 水溶液中において二次極小の存在が確認された。これにより陽イオン交換反応進行中も CL は豊浦砂表面に沈着し、Phase 4 において流出が確認できなかったと考えられた。イオン交換時にコロイド粒子の脱離が促進されるという既往研究成果もあることから、流速やコロイド粒子の種類といった実験条件についてもさらなる検討が必要である。

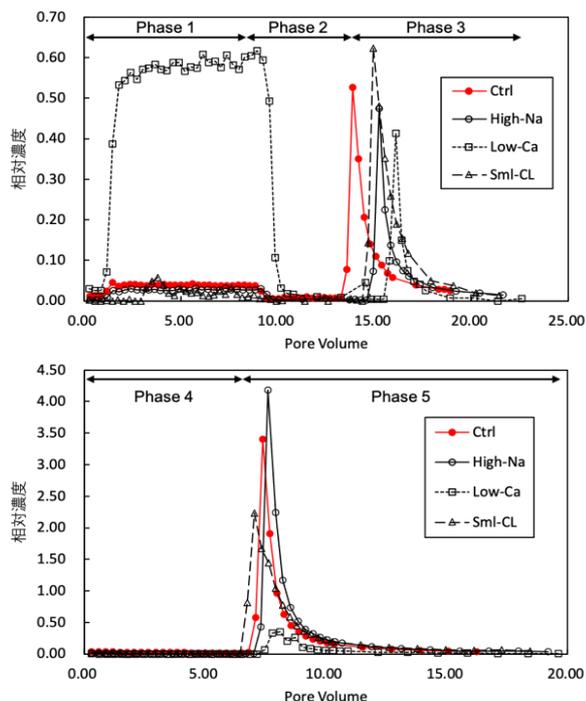


Fig. 2 コロイド粒子の相対濃度流出曲線

Phase 1-3(上), Phase 4-5(下)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件／うち国際共著 3件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hamamoto, S., T. Sugimoto, T. Takemura, T. Nishimura, S. Bradford	4. 巻 35
2. 論文標題 Nano-bubble retention in saturated porous media under repulsive van der Waals and electrostatic conditions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 6853-6860
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 該当する
1. 著者名 Baniya, A., K. Kawamoto, S. Hamamoto, T. Sakaki, T. Saito, K. Muller, P. Moldrup, and T. Komatsu	4. 巻 57
2. 論文標題 Linking Pore Network Structure Derived by Micro-focus X-ray CT to Mass Transport Parameters in Differently Compacted Loamy Soils	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Soil Research	6. 最初と最後の頁 642-656
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 該当する
1. 著者名 Izumoto, S., S. Hamamoto, K. Kawamoto, M. Nagamori, and T. Nishiimura	4. 巻 59
2. 論文標題 Methane eruption from a landfill final cover soil during rainfall events in laboratory experiments.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Soils and Foundations	6. 最初と最後の頁 1052-1062
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 該当する
1. 著者名 Hamamoto, S., T. Takemura, K. Suzuki, and T. Nishiimura	4. 巻 208
2. 論文標題 Effects of pH on Nano-Bubble Stability and Transport in Saturated Porous Media	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Contaminant Hydrology	6. 最初と最後の頁 61-67
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Tatsuno Takahiro, Hamamoto Shoichiro, Nihei Naoto, Nishimura Taku	4. 巻 254
2. 論文標題 Effects of the dissolved organic matter on Cs transport in the weathered granite soil	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Management	6. 最初と最後の頁 109785 ~ 109785
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jenvman.2019.109785	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 Sugimoto Takuya, Hamamoto Shoichiro, Nishimura Taku	4. 巻 242
2. 論文標題 Inhibited nanobubble transport in a saturated porous medium: Effects of deposited colloidal particles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Contaminant Hydrology	6. 最初と最後の頁 103854 ~ 103854
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jconhyd.2021.103854	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14件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 濱本昌一郎, 杉本卓也, 竹村貴人, 西村拓, Bradford Scott
2. 発表標題 Nano-Bubble Retention in Saturated Porous Media under Different Solution Chemistry
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉本卓也, 濱本昌一郎, 西村拓, 足立泰, 小林幹佳
2. 発表標題 Transport of Colloidal Particles in Saturated Toyoura Sand: Effects of Flow Rate on Importance of Electrostatic Repulsion
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 濱本昌一郎, 杉本卓也, 竹村貴人, 西村拓
2. 発表標題 イオン強度およびイオン組成が多孔質体中のナノバブル挙動に与える影響
3. 学会等名 第54回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉本卓也, 濱本昌一郎, 西村拓
2. 発表標題 飽和多孔質媒体中のコロイド粒子の沈着がナノバブル挙動に与える影響
3. 学会等名 第54回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大古湧之, 濱本昌一郎, 杉本卓也, 西村拓
2. 発表標題 封入不飽和状態における多孔質体中のコロイド移動に関する研究
3. 学会等名 第54回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sugimoto T., S. Hamamoto, and T. Nishimura
2. 発表標題 Effects of Deposited Colloidal Particles on Nano-Bubble Transport in Saturated Porous Media
3. 学会等名 ASA, CSSA, and SSSA International Annual Meetings (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 濱本昌一郎, 二瓶直登, 竹村貴人, 西村拓
2. 発表標題 pHおよびイオン強度が多孔質体中のナノバブル移動特性に与える影響
3. 学会等名 日本マイクロ・ナノバブル学会第7回学術総会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 濱本昌一郎, 江尻哲英, 二瓶直登, 竹村貴人, 西村拓
2. 発表標題 イオン強度が多孔質体中のナノバブル挙動に与える影響
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 萩田翔, 濱本昌一郎, 竹村貴人, 鈴木健一郎, 西村拓
2. 発表標題 多孔質媒体中における微細気泡およびコロイド粒子の同時移動に関する研究
3. 学会等名 第53回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ogita, S., S. Hamamoto, N. Nihei, and T. Nishimura
2. 発表標題 Simultaneous Transport of Fine Bubbles and Colloidal Particles in Porous Media
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takemura, T., K. Suzuki, K. Okuzawa, and S. Hamamoto
2. 発表標題 An experimental study of migration of CO2 included micro-nano bubble water in shallow aquifer
3. 学会等名 AGU Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hamamoto, S., A. Ejiri, T. Q. Dang, N. Nihei, T. Takemura, K. Suzuki, S. A. Bradford, and T. Nishimura
2. 発表標題 Effects of solution chemistry on nano bubbles transport in saturated porous media
3. 学会等名 AGU Fall 2018 National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉本 卓也, 濱本 昌一郎, 西村 拓
2. 発表標題 Interaction between Nano-Bubbles and Colloidal Particles in Saturated Porous Media under Flowing Condition
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荻田翔, 濱本昌一郎, 杉本 卓也, 西村 拓
2. 発表標題 イオン種および沈着時間が陽イオン交換反応を伴う土中コロイド輸送に与える影響
3. 学会等名 2020年度農業農村工学会大会講演会
4. 発表年 2020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
研究分担者	竹村 貴人 (Takemura Takato) (30359591)	日本大学・文理学部・教授 (32665)	
研究分担者	山下 祐司 (Yamashita Yuji) (30543227)	筑波大学・生命環境系・助教 (12102)	
研究分担者	斎藤 広隆 (Saito Hirotaka) (70447514)	東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・教授 (12605)	

	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	西村 拓 (Nishimura Taku) (40237730)	東京大学・農学生命科学研究科・教授 (12601)	

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		
米国	アメリカ塩類研究所		