

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25252042

研究課題名(和文)土粒子界面電気現象を応用した土壌・水・大気環境保全技術の確立

研究課題名(英文) Study of soil interfacial electric phenomena for the preservation of soil-water-air environment

研究代表者

石黒 宗秀 (Ishiguro, Munehide)

北海道大学・農学研究院・教授

研究者番号：00294439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,300,000円

研究成果の概要(和文)：養分の有効利用を図り、土壌・水・大気汚染対策を確立するために、吸着実験・分散凝集実験・水田圃場調査を行うと共に、吸着理論・分散凝集理論・溶質移動理論を適用した。リン酸のカオリナイト粘土への吸着機構と熱帯土壌フェラルソルの分散凝集特性、ストロンチウムの種々粘土への吸着特性と移動の抑制効果、アニオン性界面活性剤の多腐植質土壌への吸着機構を明らかにした。また、津波被害を受けた農地の除塩対策の基本的方策を提案し、二酸化炭素の水田への貯留効果を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to increase the nutrient efficiency and prevent the soil water air contamination, we conducted experiments of adsorption and dispersion-flocculation, and survey of paddy fields. We also did application of theoretical analysis to evaluate the phenomena. We elucidated phosphate adsorption in kaolinite and its influence on Ferralsol dispersion-flocculation, Sr adsorption in clays and its restriction of transport in soils, and an anionic surfactant adsorption in highly humic soil. Fundamental method for desalination of Tsunami affected agricultural lands was proposed. Stock efficiency of carbon dioxide in paddy fields was evaluated.

研究分野：土壌物理学

キーワード：吸着 分散凝集 土壌 リン酸 ストロンチウム 界面活性剤 粘土

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

粘土や腐植物質を多量に含む土壌では、その 1m^3 中にほぼ 1 億クーロンもの電荷量を持つ。これは、1kW の電気ストーブを 120 日間使用する電気量に相当する。この強力な電荷がもたらす土粒子界面電気現象を科学的に理解し応用に展開することは、農地や土壌懸濁物質にかかわる土・水・大気環境保全技術の確立に大いに貢献すると考えられる。これまでの研究から、土壌の電荷により、反対符号の電荷を持つイオン性物質は吸着により土壌に留まること、同符号の電荷を持つイオン性物質は電気的反発により速く移動したり吸着力が弱められることが、理論を用いて定量的に明らかとなった。有機物も電荷を持つため、炭素循環においてもその影響は無視出来ず、従って、二酸化炭素等地球温暖化物質の動態にも影響する。また、土壌の電荷は、土壌構造に変化をもたらす、その結果、土壌透水性の著しい変化をもたらす。電荷の影響で分散状態となった土粒子は、物質を吸着して環境中に運搬堆積されることは、福島第一原子力発電所事故で、セシウムが微細土粒子に吸着して特定の場所に局所的に集積して問題となっている例からも明らかである。これらの土粒子界面電気現象の理論を更に発展させ、技術に展開することで、新たな技術が生み出せると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、申請代表者が培ってきた土粒子界面電気現象を主軸とした土壌・水環境に関連する物質の吸着移動現象の研究を更に深化させ、その成果を中核においた応用展開を図ることによって、今後の更なる発展が求められている土壌・水・大気環境保全対策の技術を確立することを目的とする。そのために、粘土鉱物、腐植物質、重金属、リン酸等肥料成分、界面活性剤に関連する基礎研究の成果をふまえて、土粒子界面電気現象が土壌・水環境中における吸着・分解反応を含む物質動態に及ぼす顕著な影響を、先端の測定技術と理論により明確化する。その成果を展開して、新たな農地工学的手法を開発することにより、人類の生存に不可欠な土壌・水資源と大気環境を保全し、有限のリン酸等肥料成分を有効利用する技術に展開する。

3. 研究の方法

リン酸、ストロンチウム (Sr)、アニオン性界面活性剤の土壌への吸着実験を、バッチ法で行った。土壌の電荷特性によって吸着量が変化するため、電荷特性に影響する pH とイオン強度を変えて、実験を行った。リン酸

のカオリナイトへの吸着機構を明らかにするため、表面錯体モデルを用いて吸着量計算を行うと共に、ゼータ電位を測定した。Sr の吸着量は、海水の影響を考慮して NaCl を支持電解質とし、た、pH とイオン強度を一定にした条件で、ラングミュアの吸着理論式を適用した。土壌中における水の移動に対する Sr の移動の遅れを、吸着を含む収支モデルによって計算した。アニオン性界面活性剤の多腐植質土壌への吸着実験を行い、吸着サイトの電気ポテンシャルを含む改良ラングミュア吸着式を用いて計算値と実測値の比較を行った。また、ゼータ電位を測定し、計算電気ポテンシャルとの関係を比較した。

リン酸吸着が熱帯多雨地域に広く分布するフェラルソルの分散凝集に及ぼす影響を明らかにするため、種々の吸着量、pH とイオン強度における分散凝集実験を行うとともに、ゼータ電位を測定して土壌表面近傍の電位を用いた電気的反発ポテンシャルエネルギーを計算し、計算結果と実験結果を比較した。セルロースナノファイバーの分散凝集実験を行うと共に、ゼータ電位を測定し、緩和効果を含むゼータ電位の理論計算を行って、分散凝集メカニズムを考察した。

津波被害を受けた農地の除塩対策を明らかにするため、排水無し条件と排水有条件の除塩区立を計算して比較検討すると共に、拡散による効率的な除塩方法を拡散理論を用いて示した。有機質疎水剤を用いた暗渠疎水剤による水田における炭素貯留効果を評価するため、水田に埋設された暗渠疎水剤の分解量と分解速度を測定した。

4. 研究成果

(1) 土壌における界面電気現象の研究

これまで行って来た土壌における界面電気現象の研究について、論文や著書として刊行すると共に、シンポジウムを主催するなど、学会発表も行って、成果を公表した。土壌が持つ電荷によって、反対符号の電荷を持つイオンは吸着して、土壌中の移動が遅れること、同符号の電荷を持つイオンは電気的反発力により吸着が抑制され、塩ぶるい効果によって水質浄化されることを示した。電氣的に吸着するイオンが拡散二重層を発達させると、土粒子が分散しやすくなり、水質汚染の原因になるとともに、土壌構造の変化が透水性の変化に結びつくことを示した。土粒子の分散は、土壌侵食を招きやすい。これらの現象を利用して、具体的な土壌汚染対策が立案できることも示した。日本では、博友社から「土壌と界面電気現象；基礎から土壌汚染対策まで」と題して書籍を出版し、海外では、John

Wiley and Sons から、”Soil interfacial electric phenomena” と題して Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science の 1 章を担当した。

(2) リン酸の吸着

カオリナイトのリン酸吸着量はなぜ pH や支持電解質濃度により変化するのか、特に、なぜある特定の pH で吸着量が極大となるのか、その機構は十分明らかにはなっていない。本研究では、入来カオリナイトを試料とし、バッチ法により種々の pH と支持電解質 (NaCl) 濃度におけるリン酸イオン吸着量を測定した。リン酸吸着量は平衡リン酸濃度 1mM 以下の場合 pH6 で最大となり、pH4-6 では支持電解質濃度が高い場合にリン酸吸着量が増加することを示した。競合ラングミュア吸着式によって表される簡略化した表面錯体モデルと測定ゼータ電位を用いた考察から、特徴的なカオリナイトのリン酸吸着反応には、吸着部位であるアルミノール基や溶液中のリン酸イオンに生じるプロトン化・脱プロトン化反応の他に、pH 変化やリン酸の吸着それ自体による吸着面の電位の変化が強く影響していることを明らかにした。

(3) 分散凝集の評価：リン酸の吸着によるフェラルソルの分散と、セルロースナノファイバーの凝集

熱帯雨林地方に典型的な土壌であるフェラルソルは、生命体に不可欠な養分であるリン酸を強く吸着する。リン酸を吸着すると土粒子が分散しやすくなることを実験で示し、それが土壌表面の電荷に起因する電気的斥力によることを理論計算で示した。これはゼータ電位を測定することにより評価出来、土壌侵食が起こらないような対策が重要であることを示した。

植物の細胞壁を構成するセルロースナノファイバーのゼータ電位を測定すると共に、緩和効果を含む理論モデルで実測値と理論値がよく一致することを示した。また、分散凝集実験と理論計算から、その特性を明らかにした。土壌中におけるセルロースナノファイバーの構造への影響を明らかにする貴重な知見を得た。

(4) 界面活性剤の土壌構成成分と土壌への吸着

界面活性剤の土壌構成成分と土壌への吸着現象について、吸着理論と実験結果の両面から体系的にまとめた。土壌と反対符号の電荷を持つ界面活性剤は、疎水性相互作用により吸着し、電気的には反発するため、その吸着量は、吸着サイトの電気ポテンシャルで評価できることを理論と実験から明らかにした。界面活性剤は、土壌中で分解反応が起こる場合、吸着量を正しく定量できない場合があり、土壌中における移動現象の評価に際しては、分解反応も考慮することが必要である。

また、土壌への吸着は、分解反応を抑制する傾向があり、更なる研究が必要なことを指摘した。

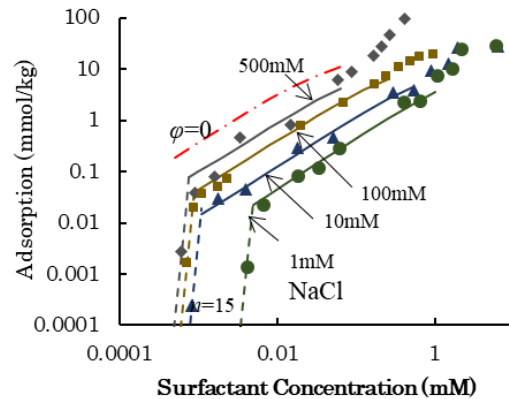


図1 アニオン界面活性剤の多腐植質土壌への吸着の実測値と吸着サイトポテンシャルによる計算値 (Ahmed and Ishiguro, 2014)

(5) ストロンチウムの吸着と移動

福島第一原子力発電所事故により、放射性元素が土壌や自然環境を汚染し、居住できなくなった地域が広がっている。ストロンチウム (Sr) は、事故現場周辺に排出されていると推測されるため、土壌への吸着と移動現象を実験と理論から明らかにした。ここでは、カオリナイト・モンモリロナイト・イライト・アロフェンの粘土鉱物を試料として用いた。事故周辺地区は、海岸に近く、NaCl が共存する条件での実験を行った。吸着競合する Na 濃度と pH を一定にすると、ラングミュアの吸着理論式に一致することを明らかにした。低濃度では、分配係数が一定となり、それを用いて水の移動に対する Sr の移動の割合が示せた。その結果は、Sr の移動が強く抑制されることを示した。

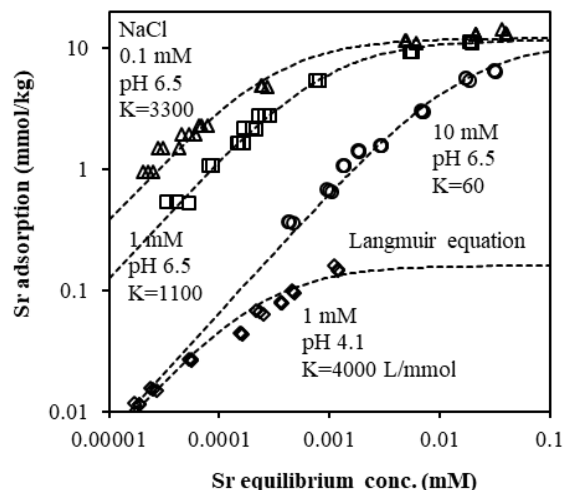


図2 カオリナイトへの Sr 吸着量の実測値とラングミュア吸着式 (Ning et al, 2017)

(6) 除塩対策

東日本大震災における津波被災地では、農

地に海水が多量に侵入したため、その塩分を取り除く除塩作業が必要となった。除塩は、土壌中における高濃度のイオンを効率的に移動排出させることが目的である。したがって、溶質移動の基礎知識が除塩を効果的に進める上で役立つ。そこで、津波被災後の除塩を行う際の要点と、その基礎となる溶質移動について記述した。また、海水中に多量に含まれるナトリウム(Na)が土壌に吸着すると、真水で洗脱する過程で土壌が膨潤分散しやすくなり、透水性の低下を招いて除塩作業を停滞させ、作物の生育にとって良好でない土壌構造となることがある。Naの吸着についても考慮する必要があることを指摘した。

溶質移動の基本メカニズムは、溶媒である水に運搬される移流と、分子のランダムな熱運動に起因する拡散である。大量の塩水は、移流によって農地の外へ運び出されるが、その際に、土壌中のほとんどを占める透水性の低い微細間隙からは、拡散によって水の流れ道である粗間隙中へ排出される。どちらも除塩に不可欠な動きである。除塩に限らず、土壌中の吸着や生体中での生合成等の諸反応は、物質の拡散による反応位置への衝突が出发点となって引き起こされるため、拡散は自然現象を理解する基本でもある。その重要な拡散についても詳しく論述した。

(7) 水田の暗渠整備による炭素貯留

地球温暖化緩和策となる有機質疎水剤を用いた暗渠疎水剤による水田の炭素貯留効果を評価した。貯留効果は、もみ殻<パーク堆肥<木材チップ<木炭の順であり、資材の選択が重要であることを示した。また、貯留効果は、日本の南北で地域差が大きかった。今後、有機質の土壌吸着による貯留効果を明らかにし、長期間の効果を発揮する対策が重要になる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計14件)

小杉重順・石黒宗秀：入来カオリナイトのリン酸吸着特性とそのモデリング、農業農村工学会論文集、No.306(86-1)2018 査読有 https://doi.org/10.11408/jsidre.86.1_63

Zigong Ning, Munehide Ishiguro, Luuk K. Koopal, Tsutomu Sato & Jun'ichi Kashiwagi: Comparison of strontium retardation for kaolinite, illite, vermiculite and allophane, J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018, 査読有 DOI: 10.1007/s10967-018-5870-9

Zigong Ning, Munehide Ishiguro, Luuk K. Koopal, Tsutomu Sato & Jun'ichi Kashiwagi: Strontium adsorption and penetration in kaolinite at low Sr²⁺ concentration, Soil Sci. Plant Nutr., 63:1, 14-17, 2017, 査読有 DOI:

10.1080/00380768.2016.1277435

Yusuke Sato, Yasuyuki Kusaka, Motoyoshi Kobayashi: Charging and aggregation behavior of cellulose nanofibers in aqueous solution. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids 33 (44), 12660–12669, 2017, 査読有 DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b02742

北川巖, 後藤幸輝, 露崎浩, 柏木淳一, 巽和也, 塚本康貴, 中川進平, 進藤勇人: 産学官連携による営農排水改良技術の開発・普及の取組み, 農業農村工学会誌 85(6), 543–546, 2017, 査読有

Pengxiang Li, Munehide Ishiguro: Adsorption of Anionic Surfactant (Sodium Dodecyl Sulfate) on Silica, Soil Sci. Plant Nutr., 62, 223-229, 2016, 査読有 DOI: 10.1080/00380768.2016.1191969

Ishiguro, M., Koopal, L.K.: Surfactant adsorption to soil components and soils, Advances in Colloid and Interface Science, 231, 59-102, 2016, 査読有 doi:10.1016/j.cis.2016.01.006

Motoyoshi Kobayashi, Shunzo Yuki, Yasuhisa Adachi: Effect of anionic surfactants on the stability ratio and electrophoretic mobility of colloidal hematite particles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 510, 190-197, 2016, 査読有 DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.07.063

Ahmed, F., Ishiguro, M.: Effect of adsorption site potential on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate in highly humic volcanic ash soil, Soil Sci. Plant Nutr., 61, 432-439, 2015, 査読有 DOI:10.1080/00380768.2014.1003144

石黒宗秀: 除塩対策に関する基礎情報 1. 溶質移動の基礎と除塩, 日本土壌肥科学雑誌, 86(5), 381-386, 2015, 査読有

Dung Viet Pham, Munehide Ishiguro, Ha Thu Thi Tran and Tsutomu Sato: Influence of phosphate sorption on dispersion of a Ferralsol, Soil Science and Plant Nutrition, 60, 356-366, 2014, 査読有 DOI: 10.1080/00380768.2014.902730

北川巖, 塚本康貴, 親富祖明, 儀間靖, 山口悟: 暗渠整備による炭素貯留技術の温暖化緩和ポテンシャル, 農業農村工学会誌 82(8), 641-644, 2014, 査読有

石黒宗秀: 土壌と界面電気現象(1)はじめに: 土壌における界面電気現象と農業・環境, 日本土壌肥科学雑誌, 84(5), 405-410, 2013, 査読有

鈴木克拓・石黒宗秀: 土壌と界面電気現象(2) 拡散電気二重層とDLVO理論, 日本土壌肥科学雑誌, 84(5), 411-417, 2013, 査読有

[学会発表](計38件)

Ishiguro, M.: Langmuir equations for Sr, sulfate and surfactant adsorptions. Annual Meeting of Soil Science Society of America, (2016.11.6)フェニックス(米国)

石黒宗秀: 土壌中における溶質の吸着移動現象とその課題、日本分析化学会年会、北海道大学(北海道・札幌市)(2016.9.14)招待講演

石黒宗秀: 土壌の分散凝集とその影響、コロイドおよび界面化学討論会、旭川医大(北海道・旭川市)(2016.9.23)招待講演

石黒宗秀: 腐植物質・土壌と界面活性剤の相互作用と移動現象, 農業農村工学会大会講演会, (2015.9.3), 岡山大学(岡山県岡山市) 招待講演

[図書](計2件)

石黒宗秀, 鈴木克拓, 小林幹佳, 大島広行, 森崎久雄, 田中俊逸, 溝口勝(代表 石黒宗秀): 土壌と界面電気現象: 基礎から土壌汚染対策まで. 博友社, 2017, 216 ページ

Ishiguro, M.: Soil interfacial electric phenomena, In Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science, pp.979-993, Ed. Ohshima, H., John Wiley and Sons, Hoboken. (2016)

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

柏木 淳一 (KASHIWAGI, Jun'ichi)
北海道大学・大学院農学研究院・講師
研究者番号: 40241369

佐藤 努 (SATO, Tsutomu)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 10313636

小林 幹佳 (KOBAYASHI, Motoyoshi)
筑波大学・生命環境系・准教授
研究者番号: 20400179

北川 巖 (KITAGAWA, Iwao)
国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構・農村工学研究部門・上級研究員
研究者番号: 30462360

鈴木 克拓 (UZUKI, Katsuhiro)
国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構・中央農業研究センター・上級研

究員

研究者番号: 90354068