

天然有機物の存在下における懸濁粒子の凝集 に関するモデル実験

MODEL EXPERIMENTS ON THE AGGREGATION OF SUSPENDED COLLOIDAL PARTICLES IN THE PRESENCE OF NATURAL ORGANIC MATTER

小林幹佳¹・阿部勉²・牛米慶太³・細田貴之³

Motoyoshi KOBAYASHI, Tsutomu ABE, Keita USHIGOME, and Takayuki HOSODA

¹正会員 博士（農） 岩手大学 准教授 農学部（〒020-8550 岩手県盛岡市上田3-18-8）

²非会員 学士（農） 岩手大学大学院 農学研究科（〒020-8550 岩手県盛岡市上田3-18-8）

³非会員 学士（農） 岩手大学 農学部（〒020-8550 岩手県盛岡市上田3-18-8）

Aggregation and flocculation of colloidal particles such as clays and oxides control the flowing properties of cohesive sediment and the fate of substances with the particles in water environment, where natural organic matters (NOMs) such as humic substances and polysaccharides are abundant. The NOMs change aggregation behavior of colloidal particles and thus affect the transport properties. To elucidate the roles of NOMs on aggregation, we have studied the aggregation of model silica particles in the presence of alginate as model organic matter by using dynamic light scattering. Experiments were carried out by changing salt type (KCl and CaCl₂), salt composition and concentration, and alginate concentration. Experimental results indicate that the addition of alginate alters the rate of aggregation compared to that of bare particles. That is, aggregation is enhanced in the presence of CaCl₂, but it is reduced in KCl solution. Enhanced aggregation due to alginate and Ca ions is inhibited by the coexistence of K ions.

Key Words : Silica, alginate, flocculation, coagulation, dynamic light scattering

1. はじめに

水中に懸濁している粘土などの微粒子は、周囲の環境条件に応じて互いに付着しあって凝集したりバラバラに離れて分散したりする^{1), 2), 3), 4), 5)}。微粒子の凝集分散は、水中での水理学的な輸送単位を変化させる。そのため、水域での懸濁粒子の輸送予測や底泥・粘着性土砂などの複雑なレオロジー特性を考える上では、微粒子の凝集挙動を理解する必要がある^{1, 4-8)}。

通常、微粒子の凝集分散は、古典的なDerjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO)理論^{1), 2)}に基づいて議論される。DLVO理論に基づけば、水中で帯電した微粒子の周りに形成される拡散電気二重層が、粒子同士の接近によって重なり合うことで反発力が発生するため、凝集は生じない。一方、電解質の添加により粒子の周りのイオンの濃度が高くなると、拡散電気二重層は圧縮され、粒子間のファンデルワールス引力により凝集が生じるようになる。この考え方にに基づき、河川水中の微細な土粒子が河口域で海水（高濃度の電解質溶液）に接すると、

凝集により粒径が増加して沈降・堆積が促進されるといわれている^{3), 4)}。

多くの微粒子の凝集挙動がDLVO理論に従う一方、DLVO理論から予測される挙動に反して、塩濃度が増加するにつれて自然の懸濁粒子の凝集が弱められる、という現象も報告されている^{4), 5), 9), 10), 11)}。小田ら⁹⁾は、DLVO理論に反する挙動は、天然有機物（natural organic matter, NOM）の一種である腐植物質が存在する場合に起きることを明らかにしている。また、底質付着生物が生産する多糖類からなる細胞外ポリマー（extracellular polymeric substances, EPS）が、底質の凝集を通して、干潟の安定化に関与していることも指摘されている^{12), 13)}。これらのことから、NOMが懸濁粒子の凝集分散におよぼす影響を検討することは重要な研究課題と考えられる。

現在のところ、高分子電解質である多糖類や腐植物質などのNOMが関与する凝集分散現象については、DLVO理論のような明確な理論的説明は与えられていない。このような場合、現象を単純化したモデル実験を行うことが現象解明の一助になると考えられる。そうした観点から近年、正に帯電した酸化鉄のコロイド粒子の凝

集分散特性に対して、負に帯電した腐植酸やアルギン酸などのNOMが与える影響を検討した実験が行われている^{14), 15)}。その結果、一価のイオンが共存する時、NOMが立体安定効果により凝集を弱める効果があること、カルシウムなどの二価イオンとNOMの混合系の場合には、浮遊するミクロなゲルが形成され、それが粒子間の架橋として働くことで凝集を促進する効果があること、が指摘されている。

しかしながら、環境中の粒子の多くは負に帯電している^{1), 16)}にもかかわらず、負に帯電した粒子の凝集に対して負に帯電した高分子である多糖類が与える影響の大きさやその効果が現われる条件については、十分には検討されていない。そこで本研究では、負に帯電したシリカ(SiO₂)粒子の凝集挙動におよぼす多糖類であるアルギン酸の添加効果について、凝集過程の定量的な評価が可能な動的光散乱法を用いた凝集実験により検討することを目的とした。代表的な粘土鉱物は構造内にケイ素(Si)を含むこと¹⁾やアルギン酸はEPSと似た挙動を示す¹⁷⁾ことから、両者の選択はモデル系として妥当なものと考えられる。実験は添加イオンの価数、塩濃度、アルギン酸濃度を変化させて行った。

2. 実験

(1) 試料

懸濁粒子として、日本触媒製シリカ(KE-P50, KE-P10)を使用した。シリカの表面は通常のpHでは負に帯電している^{18), 19)}。また、シリカはケイ素の酸化物であり、粘土鉱物のモデルと考えられる上に、球形度と単分散性に優れており、凝集現象を単純化することができる。シリカ粒子KE-P50とKE-P10の直径は、Malvern社製Zetasizer-NANO zsを用いた動的光散乱(dynamic light scattering, DLS)法による測定から、それぞれ0.63 μmと

0.15 μmと見積もられた。KE-P10シリカ粒子は純水に対する透析、KE-P50シリカは沈降と上澄み交換の繰り返しにより精製したものを使用した。

凝集を誘発させるために単純な塩であるKClとCaCl₂(いずれも和光純薬製の試薬特級品)を使用した。これは、凝集現象を単純化するとともに、粒子と反対の符号の電荷を持ったイオン(対イオン)の価数や種類の効果を見るためである。

天然有機物(NOM)のモデルとして多糖類であるアルギン酸ナトリウム(Sigma-Aldrich社製)を用いた。アルギン酸は褐藻類の細胞間物質の主成分であり、負に帯電する陰イオン性の直鎖状高分子電解質である¹⁵⁾。Fig. 1にアルギン酸溶液の粘度をオストワルド粘度計¹⁾を用いて測定した結果を示す。図中の黒丸(●)は、0.2 M (=mol/L)のNaCl溶液中において測定したアルギン酸溶液の比粘度 η_{sp} ($=\eta_r-1$, η_r は相対粘度)の値をアルギン酸濃度に対してプロットしたものである。図中の近似直線の傾きは、アルギン酸の固有粘度 $[\eta]$ を示しており、その値は621.46 cm³/gであった。固有粘度の値をMark-Houwink-櫻田の式

$$[\eta] = KM_w^a \quad (1)$$

に代入することで、高分子の分子量 M_w をもとめることができる。式(1)で、 K と a はいずれも高分子と溶媒の種類、温度によって定まる定数である。高分子がアルギン酸、溶媒が0.2 M NaCl溶液、25℃の条件下では $K=7.97(10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})$, $a=1.0$ である²⁰⁾。これらより、アルギン酸の分子量 M_w は78 kDaと見積もられた。すべての溶液と懸濁液は純水(Elix, Millipore)から作成した。

(2) 手順

シリカ粒子の凝集による粒径の増加過程を動的光散乱(DLS)法により測定した。実験手順としてはまず、凝集体を分散させるためにシリカ懸濁液を超音波分散機

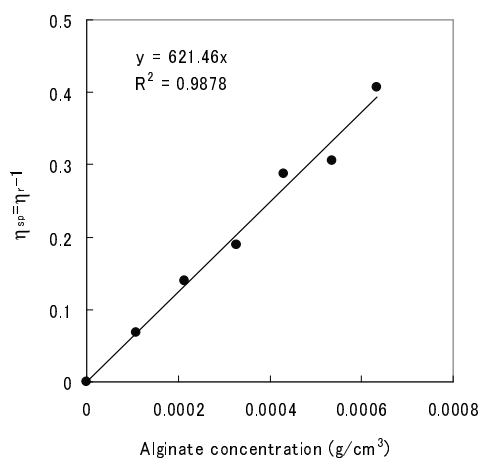


Fig. 1 Specific viscosity η_{sp} of alginate solution

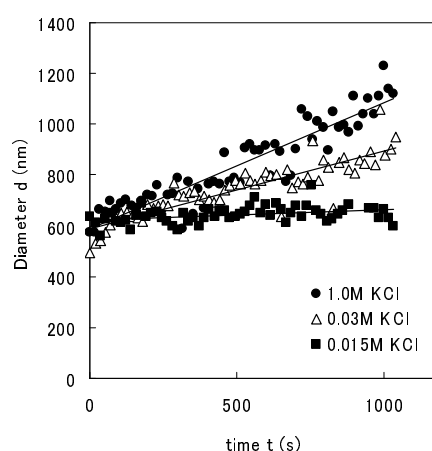


Fig. 2 Temporal change of particle size (KE-P50 silica, C=100mg/L).

(SK DISPERSER, SEISHIN) にかけた。その後、酸とアルカリで洗浄済みのプラスチックセルにシリカ懸濁液、アルギン酸溶液、塩溶液の順に各液を滴下し、キャップをして混合した。混合液を含むセルを測定装置 (Zetasizer-NANO zs, Malvern) にセットし、粒子径の経時変化をDLS法により測定した (Fig. 2)。懸濁液は静置されていても懸濁粒子はブラウン運動によって互いに衝突する¹⁾。衝突の際、粒子間の引力が十分に大きいと凝集が起きる。

凝集による流体力学的直径 d の変化速度 (dd/dt) は一般に式(2)のように表される¹⁸⁾。

$$\frac{dd}{dt} = \beta k C \quad (2)$$

ここで β は光学的に決まる定数、 k は凝集速度定数、 C は粒子の濃度である。本研究では、Fig. 2 のように得られた凝集による粒径の経時変化の傾きである増加速度 (dd/dt) を凝集速度とし、これにより凝集過程を評価した。

凝集初期に着目するため、実験時のKE-P50粒子濃度 C は10または100 mg/Lとし、KE-P10粒子濃度については0.4 mg/Lとした。実験後の懸濁液のpHは複合ガラス電極 (6.0234.110, Metrohm) で確認し、その値は5.5付近であった。実験は添加イオンの価数 (Ca^{2+} と K^{+})、塩濃度、アルギン酸濃度 C_{ALG} を変化させて行った。また、2種の塩の混合効果についても検討した。実験は25°Cで行った。

3. 結果と考察

(1) 塩のみの添加によるシリカ粒子の凝集

KClの添加により誘発されたシリカ粒子の凝集による粒径の増加過程の例をFig. 2に示す。図のとおり、時間とともに粒径は増加すること、粒径の増加は塩濃度の増加に伴い速くなることがわかる。このようなグラフから求めた凝集速度 dd/dt を塩 (KClおよび CaCl_2) 濃度に対してプロットしたものをFig. 3に示す。図から、凝集速度は塩濃度の増加とともに増加し、やがて一定になることがわかる。また、粒子と反対符号の電荷をもった対イオンの価数が高い CaCl_2 の方が、低い濃度において一定の凝集速度の領域に達している。このような挙動はDLVO理論により予測される挙動^{1),14)}と一致しており、塩濃度の増加による拡散二重層の遮蔽効果によるものと考えられる。DLVO理論によれば、高い塩濃度で凝集速度が一定になる領域は、粒子間の静電的斥力が無視できるほど小さく、ファンデルワールス力と粒子間の衝突速度によって凝集速度が決まる領域と考えられる。この領域を急速凝集領域^{1),15),18),19)}という。以上の結果から、本実験で使用した粒子がDLVO理論に従う理想的なモデル粒子としての挙動を示すことが判断できる。

次節では、静電的斥力が無視できる急速凝集領域の塩濃度において、アルギン酸を添加した場合の凝集挙動に

ついて検討する。その際、下付きのrを付した急速凝集領域での凝集速度を基準とし、式(2)に基づいて式(3)で定義される捕捉効率 (capture efficiency) α を用いる。

$$\alpha = \frac{(dd/dt)/C}{[(dd/dt)/C]_r} \quad (3)$$

捕捉効率 α は相対的な凝集速度であり、粒子間の相互作用を反映している。粒子間に斥力が働くと α は1より小さくなり、ファンデルワールス引力の作用よりも凝集が促進されると α は1より大きくなる。

(2) 塩とアルギン酸の添加による凝集

前節で導入した捕捉効率 α をアルギン酸濃度 C_{ALG} とシリカ粒子濃度 C の比 (C_{ALG}/C) に対してプロットしたものがFig. 4である。ここでは静電的斥力が無視できる急速凝集領域にある塩溶液にシリカ粒子とアルギン酸を加えている。Fig.4から、添加塩が CaCl_2 の場合 (○, △) には、 C_{ALG}/C が0.1を超えるあたりから、 α の値は塩のみの添加による急速凝集速度 ($\alpha=1$) より著しく増加することがわかる。一方、KClの場合 (▲) には α は減少してシリカ粒子の凝集が抑制されることがわかる。

Fig. 5には、 $C_{\text{ALG}}/C=0.3$ のときの α の値 (○) が CaCl_2

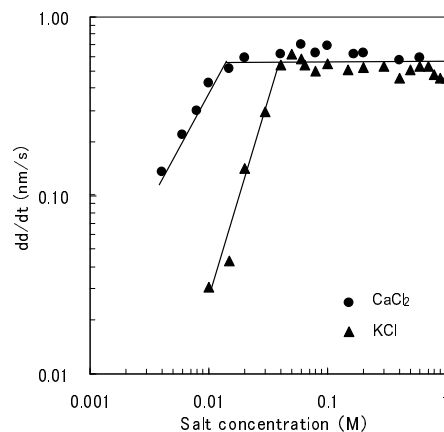


Fig. 3 Aggregation rate dd/dt vs. salt concentration (KE-P50 silica, $C=100\text{mg/L}$).

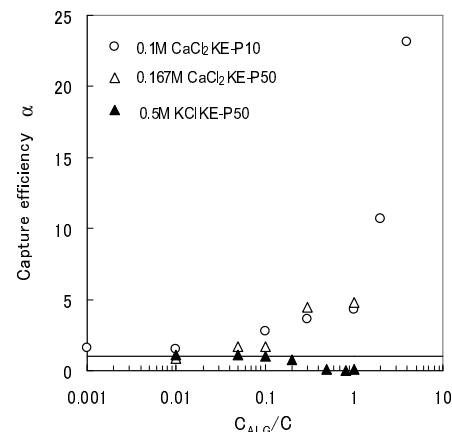


Fig. 4 Capture efficiency vs. normalized alginate concentration.

濃度に対してプロットされている．図中には比較のためにFig. 3に示された CaCl_2 のみの添加による凝集に相当する α の値(●)もプロットされている．Fig. 5から，アルギン酸とカルシウムが存在すると，塩のみによる急速凝集速度よりもさらに凝集が促進されていること，塩のみの添加では静電的反発力により凝集速度の低下が見られる低い塩濃度においても，3mM程度までは凝集が促進されていることがわかる．カルシウム濃度が3mMよりも低い場合や塩を加えずにアルギン酸とシリカ粒子を混合した場合には凝集は認められなかった．また，高 CaCl_2 濃度では混合すると速やかに大きな凝集体が形成された． CaCl_2 の濃度を高くしても，塩のみの添加による凝集とは異なり，凝集速度は一定とはならなかった．

これまでに多くの研究がなされている粒子と高分子が異符号に帯電しているような状況では，塩濃度によらず高分子の粒子への吸着が生じて，表面荷電量的変化や高分子による粒子間の架橋形成，立体安定化を通して，高分子は凝集に多大な影響をおよぼす^{1),21)}．本研究で使用したシリカ粒子とアルギン酸のように，粒子と高分子が同符号に帯電していても，塩の濃度が高くなると高分子は凝集挙動に影響を与えることが確認された．これは，KCl溶液中では，塩濃度が高くなると静電的斥力が遮蔽

され，アルギン酸がシリカ粒子表面に吸着できるようになり，吸着したアルギン酸同士の重なりによって生ずる立体安定効果¹⁾により，凝集が抑制されたものと考えられる．正に帯電した酸化鉄粒子とアルギン酸の混合系の場合¹⁵⁾，急速凝集領域における顕著な凝集の抑制効果は報告されていない．アルギン酸の吸着形態として，シリカ表面では立体斥力を発生しやすいテイルあるいはループ状の形態¹⁾で吸着し，酸化鉄表面ではトレイン状の形態¹⁾で吸着している可能性がある．一方， CaCl_2 溶液中で凝集が促進された理由としては，Fig. 6の模式図のように，カルシウムとアルギン酸がegg-boxと呼ばれる構造によって強く結合することでマイクロなアルギン酸の浮遊ゲルが生成し，それがシリカ同士を架橋したため，と考えられる^{15),22)}．同様の現象は正に帯電した酸化鉄粒子においても確認されていることから，アルギン酸のような天然有機物(NOM)が関与する場合の凝集現象において普遍的に起こりうると考えられる．このことは，NOMが含まれる場合の懸濁粒子の凝集現象を考察する場合には，多価イオンの存在を確認する必要があることを示唆している．

(3) 2種類の塩の混合の効果

自然水中では複数のイオンが共存している．このような状況を模擬する目的で， CaCl_2 とアルギン酸により凝集が促進された条件に，さらにKClを加えた実験を行った．KE-P10粒子についての実験結果をFig. 7に示す．図の横軸は0.1Mの CaCl_2 と同時に加えたKClの濃度を，縦軸は捕捉効率 α を表している．図のとおり，カルシウムとアルギン酸によって α にして20以上にまで促進されていた凝集速度が，共存するKClの濃度が増加するにつれて減少している．同様の傾向はKE-P50粒子についても得られた．これはマイクロなゲルの形成につながるアルギン酸とカルシウムイオンの強い結合の形成を，共存するカリウムイオンが競合的に妨害して，egg-box構造の形

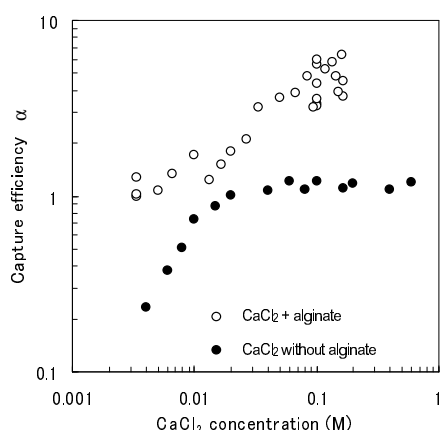


Fig. 5 Capture efficiency vs. CaCl_2 concentration (KE-P50 silica)

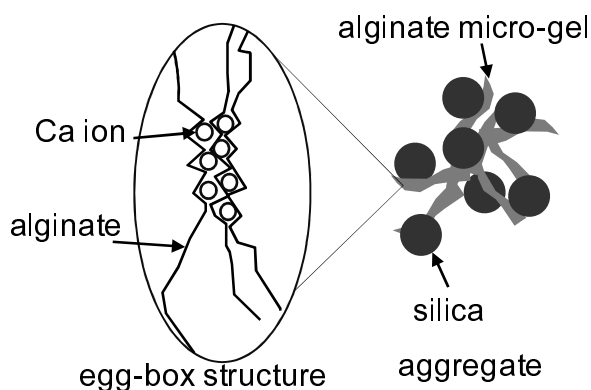


Fig. 6 Schematic illustrations of egg-box structure (left) and aggregate of silica-alginate (right).

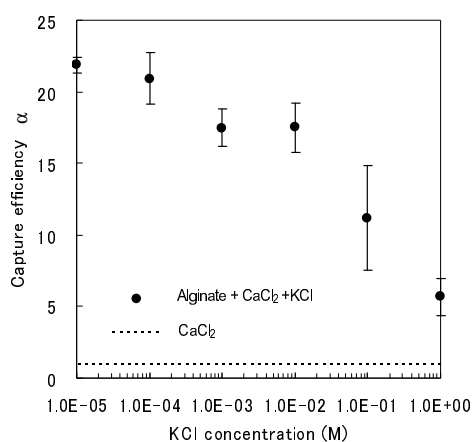


Fig. 7 Capture efficiency vs. KCl concentration. (KE-P10 silica, $C_{\text{ALG}}/C=4$, 0.1M CaCl_2).

成を抑制したためと考えられる。このことからカルシウムとアルギン酸の結合の強さは有限なものと推定される。カルシウムとアルギン酸と酸化鉄粒子の混合系においても、カルシウムとアルギン酸により促進された凝集速度がナトリウムイオンの添加により抑制されることが報告されている¹⁵⁾。本研究の結果から、NOMが関与する場合の凝集に対しては、イオンの価数や濃度に加えて、イオンの組成も粒子の荷電の正負にかかわらず普遍的な影響を及ぼす可能性が示唆された。しかしながら、シリカの場合と酸化鉄の場合とでは凝集の抑制効果の現れ方に違いが生じている。また、筆者らの知る限り同様の抑制効果は腐植物質については検討されていない。これらの点は今後さらに系統立てて検討していく必要がある。

(4) 自然の懸濁粒子の凝集についての考察

「1. はじめに」で述べたように、小田ら⁹⁾や澤井¹⁰⁾、山崎ら¹¹⁾は、河川の微細浮遊土砂や沖縄の赤土(国頭マージ)の凝集に関して、DLVO理論による予想と異なり、塩を加えることで凝集が弱められるという現象を報告している。小田らは、このような反DLVO的な凝集挙動には、NOMである腐植物質が関与していることを示している。本研究のFig. 7でも確認されたように、塩濃度の増加とともに凝集が起きにくくなる反DLVO的な挙動は、NOMと多価イオンが共存する場合には起こりうる。例えば、Fig. 5のように、河川水でもありうるmM程度の濃度のカルシウムイオン⁴⁾とNOMの作用によって凝集体が形成され、その状況に海水(0.5M程度の一価イオンであるナトリウムを含む)が加わると、NOMと多価イオンの結合が弱められ、Fig. 7のように反DLVO的な挙動が得られる可能性がある。自然の懸濁粒子の反DLVO的な挙動については、カルシウム以外の多価イオンの存在や正に帯電した粒子と負に帯電した粒子が混合して起きるヘテロ凝集^{23), 24)}が関与している可能性もあるが、本研究で確認されたモデル系での知見を基にして、有機物、構成粒子、特にイオンの組成に着目して、現地の懸濁粒子の凝集挙動を検討することが現象の解明につながると考えられる。

4. おわりに

懸濁粒子の凝集におよぼす天然有機物の効果を検討するため、動的光散乱実験によってアルギン酸がシリカ粒子の凝集に与える影響を凝集速度の面から検討した。その結果、ある濃度以上のアルギン酸の添加は、カルシウムと共存する場合に凝集を促進し、カリウムの存在下では凝集を抑制する効果があることがわかった。前者はアルギン酸とカルシウムのゲル形成による架橋、後者は立体安定効果によるものと考えられる。凝集を著しく促進するカルシウムに加えて凝集を促進しないカリウムを共

存させるとカルシウムによる促進凝集は弱められた。カリウムイオンがカルシウムイオンと競合して架橋形成を抑制したためと考えられる。このことはイオンの濃度のみでなく、イオンの組成も自然水中における凝集過程を左右することを示唆している。

謝辞：本研究は文科省科研費および河川環境管理財団河川整備基金による支援を受けた。使用したシリカ粒子は日本触媒より提供を受けた。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 足立泰久, 岩田進午編: 土のコロイド現象, 学会出版センター, 2003.
- 2) Logan, B. E.: *Environmental Transport Processes*, John Wiley & Sons, 1999.
- 3) 岩田進午: 土のはなし, 大月書店, 1985.
- 4) Van Leussen, W.: Aggregation of particles, settling, velocity of mud flocs a review, *Physical Processes in Estuaries*, Dronkers, J., and Van Leussen, W. eds., Springer, Berlin, pp. 347-403, 1988.
- 5) Van der Lee, W. T. B.: Parameters affecting mud floc size on a seasonal time scale: The impact of a phytoplankton bloom in the Dollard estuary, The Netherlands, *Coastal and Estuarine Fine Sediment Processes*, McAnally, W. H., and Mehta, A. J. eds., Elsevier, Amsterdam, pp. 403-421, 2001.
- 6) Kranenburg, C.: Effect of floc strength on viscosity and deposition of cohesive sediment suspensions, *Continental Shelf Research*, Vol. 19, pp. 1665-1680, 1999.
- 7) McAnally, W. H., and Mehta, A. J.: Aggregation rate of fine sediment, *J. Hydraulic Eng.*, Vol. 126, 883-892, 2000.
- 8) Maggi, F., Mietta, F., and Winterwerp, J. C.: Effect of variable fractal dimension on the floc size distribution of suspended cohesive sediment, *J. Hydrology*, Vol. 343, pp. 43-55, 2007.
- 9) 小田一紀, 大石大輔, 影地良昭, 汪思明: 塩水中における長江河口微細浮遊砂の凝集過程と凝集機構に関する研究, 海岸工学論文集, Vol. 49, pp. 1476-1480, 2002.
- 10) 澤井健二: 粘性土の侵食と堆積に関する一考察—沖縄県国頭マージを事例として—, 京都大学防災研究所年報, Vol. 33 B-2, pp. 571-577, 1990.
- 11) 山崎真一, 森田真郷, 山下俊彦: 河川水中の懸濁粒子の海水混合による凝集・沈降特性, 海岸工学論文集, Vol. 50, pp. 961-965, 2003.
- 12) De Brouwer, J. F. C., Wolfstein, K., Ruddy, G. K., Jones, T. E. R., and Stal, L. J.: Biogenetic stabilization of intertidal sediments: The importance of extracellular polymeric substances produced by benthic diatoms, *Microbial Ecology*, Vol. 49, pp. 501-512, 2005.
- 13) 大石明広, 原田浩幸, 河野泰訓, 志岐昌彦, 山本浩一, 速水祐一, 井上勝利, 川喜多英孝, 大渡啓介: 有明海底質細胞外ポリマーの性状と底質安定化への効果, 海岸工学論文集, Vol. 55, pp. 1301-1304, 2008.
- 14) Mylon, S. E., Chen, K. L., and Elimelech, M.: Influence of natural

- organic matter and ionic composition on the kinetics and structure of hematite colloid aggregation: Implication to iron depletion in estuaries, *Langmuir*, Vol. 20, pp. 9000-9006, 2004.
- 15) Chen, K. L., Mylon, S. E., and Elimelech, M.: Aggregation kinetics of alginate-coated hematite nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, pp. 1516-1523, 2006.
- 16) Hunter, K. A., and Liss, P. S.: Organic matter and the surface charge of suspended particles in estuarine waters, *Limnology Oceanography*, Vol. 27, pp. 322-335, 1982.
- 17) Wloka, M., Rehage, H., Flemming, H. C., and Wingender, J.: Rheological properties of viscoelastic biofilm extracellular polymeric substances and comparison to the behavior of calcium alginate gels, *Colloid Polymer Sci.*, Vol. 282, pp. 1067-1076, 2004.
- 18) Kobayashi, M., Skarba, M., Galletto, P., Cakara D., and Borkovec, M.: Effects of heat treatment on the aggregation and charging of Stober-type silica, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 292, pp. 139-147, 2005.
- 19) Lin, W., Kobayashi, M., Skarba, M., Mu, C., Galletto, P., and Borkovec M.: Heteroaggregation in binary mixtures of oppositely charged particles, *Langmuir*, Vol. 22, pp. 1038-1047, 2006.
- 20) 日本化学会：化学便覧 改訂5版 基礎編II，丸善株式会社，2004.
- 21) 青木謙治，足立泰久：高分子電解質によるコロイド粒子の凝集機構に関する研究－架橋 vs. 荷電中和－，農業土木学会論文集，Vol. 245，pp. 65-71，2006.
- 22) Grant, G. T., Morris, E. R., Rees, D. A., Smith, P. J. C., and Thom, D.: Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model, *FEBS Lett.*, Vol. 32, pp. 195-198, 1973.
- 23) Kobayashi, M.: Strength of natural soil flocs, *Water Research*, Vol. 39, pp. 3273-3278, 2005.
- 24) Kobayashi, M.: Aggregation of unequal-sized and oppositely charged colloidal particles in a shear flow, *J. Applied Mech., JSCE*, Vol. 11, pp. 517-523, 2008.

(2009. 9. 30受付)