



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	土壌における界面電気現象と農業・環境：基礎から応用まで(2013年名古屋大会シンポジウムの概要)
Author(s)	石黒, 宗秀; 大島, 広行; 小林, 幹佳 他
Citation	日本土壌肥科学雑誌, 85(3), 274-278 https://doi.org/10.20710/dojo.85.3_274
Issue Date	2014
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70060
Rights	© 2014 一般社団法人日本土壌肥料学会
Type	journal article
File Information	85_KJ00009783340.pdf



2013 年名古屋大会
シンポジウムの概要土壌における界面電気現象と農業・環境
ー基礎から応用までー*石黒宗秀¹・大島広行²・小林幹佳³・森崎久雄⁴・田中俊逸⁵

1. は じ め に

土壌は、多量の電荷を持っており、多い場合は、1 m³ あたり 1 億クーロンに達する。これは、1 kW の電気ストローブを 120 日間つけっぱなしにして流れる電流量に相当する。これに起因する特性は、土壌に様々な現象を引き起こす。

アロフェン質火山灰土下層土にイオン溶液を種々 pH で浸透させると、pH が高くなるほどカチオンは流出が遅れ、アニオンは流出が速くなる。これは、pH が高くなるほどアロフェン質火山灰土の負電荷量が増え、正電荷量が減ることにより、静電吸着量が変化するためである。

アロフェン質火山灰土 (B 層) をカラムに均一に充填し、種々の pH の 1 mM 塩化ナトリウム溶液を飽和浸透させて、その飽和透水係数を測定した。図 1 に示すように pH が高くなったり、低くなったりすると、飽和透水係数が小さくなる。

これらの原因を検討するため、土壌の分散凝集実験を行った。1 mM 塩化ナトリウム溶液中に土壌を加え、種々 pH に平衡させて良く振とうし、振とう直後の濁りと、振とう静置 12 時間後の濁りを濁度計で測定したところ、pH 4 以下および pH 10 以上で良く分散し、その間の pH

では凝集した。

土壌が分散するのは、電気的反発力が発生するためである。分散しやすい条件では、土粒子表面近傍に形成される拡散電気二重層が厚くなり、そのため、土粒子同士が接近した状態では、拡散電気二重層が重なる。その状態においては、粒子間の濃度が外液中の濃度より高まるため、浸透圧差により土粒子間に反発力が働く。この電気的反発力の大きさを評価するため、ゼータ電位 (土粒子近傍の電位) を用いて電気的反発ポテンシャルエネルギーを計算した。分散条件では、大きな値となり、凝集条件では小さな値を示し、飽和透水係数の変化と良く対応した。飽和透水係数が低下するのは、その溶液条件で電気的反発力が大きくなり土粒子が分散して、粗間隙を目づまりさせたためである。

土壌の電荷特性とイオンの吸着状態は、イオン移動の遅速、土壌構造の変化、透水性の変化をもたらすため、養分移動、汚染物質移動、土壌侵食、農地の水利用、流域の水・物質循環等の農業や環境問題と密接に関係する。また、有機物で覆われた土粒子や微生物は、柔らかいコロイド粒子として、その界面電気特性を捉える重要性が指摘されるようになり、関連する現象の理解と応用が進展している。2013 年名古屋大会でのシンポジウムでは、界面電気現象の基礎理論を平易に解説した。そして、測定法と現状における課題、微生物の固体表面への付着、汚染土壌の修復技術についての研究の講演へと繋げた。難解なイメージがあ

Munehide ISHIGURO, Hiroyuki Ohshima, Motoyoshi KOBAYASHI, Hisao MORISAKI and Shunitzu TANAKA: Soil interfacial electric phenomena and agriculture/environment; from basic to application

* 本稿は、2013 年 9 月の日本土壌肥科学会名古屋大会シンポジウムの趣旨および各講演内容を要約したものである。

¹ 北海道大学大学院農学研究院 (060-8589 札幌市北区北 9 条西 9 丁目)

² 東京理科大学薬学部 (278-8510 野田市山崎 2641)

³ 筑波大学大学院生命環境科学研究科 (305-8572 つくば市天王台 1-1-1)

⁴ 立命館大学生命科学研究科 (525-8577 草津市野路東 1-1-1)

⁵ 北海道大学大学院地球環境科学研究院 (060-0810 札幌市北区北 10 条西 5 丁目)

2013 年 12 月 24 日受付・2014 年 1 月 18 日受理

日本土壌肥科学雑誌 第 85 巻 第 3 号 p.274~278 (2014)

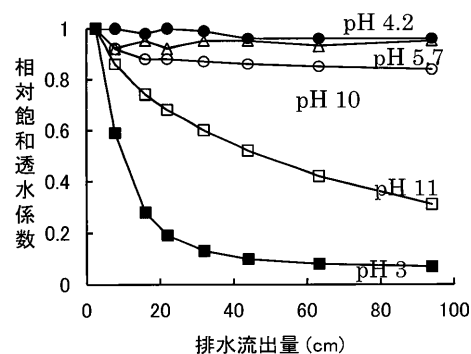


図 1 アロフェン質火山灰土 (B 層) の飽和透水係数に及ぼす浸透溶液 pH の影響
横軸は、降水量と同じように、長さの単位で表した排水流出量を表す。

り敬遠されがちな界面電気現象の基礎を理解し、今後の基礎及び応用研究の展開をもたらす機会となればと考える。

(石黒宗秀)

2. 拡散電気二重層と柔らかいコロイド粒子

1) はじめに

電解質溶液中にある帯電粒子の表面周囲には粒子の表面電荷と反対符号のイオン（対イオン）がクーロン引力を受けて集まる。同符号のイオン（副イオン）は粒子表面から遠ざかる。多価イオンのように表面に対する結合力が強い場合、対イオンは表面に直接吸着する。しかし大多数の対イオンは粒子表面からのクーロン引力を受けると同時に激しい熱運動を行うため表面に直接吸着することはできず表面周囲にイオン雲を形成する（この中には副イオンも少量存在する）。こうして粒子の表面電荷と対イオンが向かい合って電気二重層を形成するが、対イオン側は熱運動するため拡散構造をとるので、このイオン雲を拡散電気二重層と呼ぶ（単に電気二重層と省略すること多い）（図2）。

電解質溶液中における帯電粒子間の静電相互作用（電気二重層の重なり）や外場（電場、重力場など）中の帯電粒子の運動（電気二重層を着て運動）などの界面電気現象には、真空中の裸の粒子と異なり、常に電気二重層が関与する。本講演では表面構造のない剛体粒子およびソフトマターで覆われた粒子（柔らかい粒子と呼ぶ）（図3）の界面電気現象について述べる。

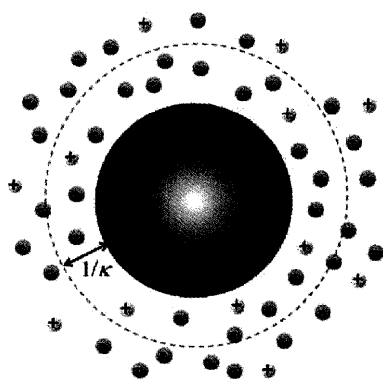


図2 拡散電気二重層

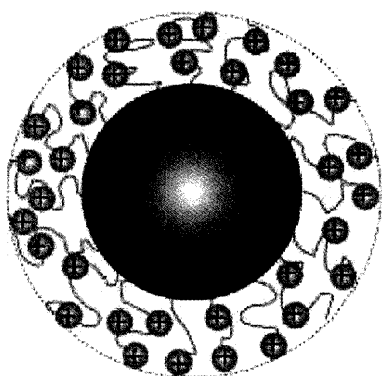


図3 柔らかいコロイド粒子

2) 断熱近似（二段階近似）

粒子周囲の電位分布とイオン分布を知ることが界面電気現象理解に必要である。イオンに比べて粒子のサイズが十分大きいので二段階に分けて考えられる。第一段階では粒子が大きいため粒子のBrown運動（熱運動）を凍結して、イオンの熱運動のみ考慮する。この結果、固定した粒子周囲の電位とイオンの平衡分布が得られる。第二段階で粒子の固定条件を外す。粒子は平衡分布にあるイオン雲の衣（電気二重層）を着てBrown運動をすると考える（動きの遅い粒子をひとまず固定する近似を断熱近似と呼ぶ）。イオンは常に平衡分布にあり、粒子の動きに瞬時に追従するが、イオンが粒子の動きに追いつかないこともある（緩和効果）。

3) 電気二重層の厚さ

微粒子分散系の界面電気現象は電気二重層の厚さに強く依存する。この厚さは $1/k$ で表され、Debye長とも呼ばれる。 $1/k$ は電解質濃度の平方根に反比例する。1-1型電解質水溶液（25℃）の場合、濃度が0.1Mの場合は $1/k \approx 1\text{nm}$ 、0.01Mでは $1/k \approx 3\text{nm}$ である。

4) 粒子周囲の電気二重層とイオン周囲の電気二重層

実は各イオンの周囲にも、そのイオンに乗って周囲を眺めると、電気二重層は存在し、その厚さはやはりDebye長 $1/k$ になる。しかし、座標系をイオンに固定せずに空間に固定して電解質溶液全体を眺めると、各イオンは常に動き回るために時間平均の結果（粒子から十分離れた）溶液中のどの場所も一様なイオン濃度になる。このため個々のイオン周囲の電気二重層は見かけ上表に現れない。したがって断熱近似で固定した粒子周囲の電気二重層のみを考えればよい。

(大島広行)

3. 界面動電現象とコロイドの凝集分散

1) 界面動電現象

今から約200年前の1809年に、ドイツ出身でロシアのモスクワ大学の教授であったReussは、「Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique」と題するフランス語で書かれた論文を発表した。この論文の中で彼は2つの実験結果を報告している。1つ目の実験では、U字ガラス管の中に粉碎した粉末状の石英を詰めて純水を満たし、石英を挟むように2本の白金電極をU字管に取り付け、すり合わせ付の細管で栓をした。そして電極を通して、92枚のルーブル銀貨と同数の亜鉛板で作成したボルタ電堆により電気を流した。その結果、彼は負極側の細管の水位が上昇し、正極側の水位が低下するという現象を見出した。第2の実験では、湿った粘土に2本のガラス管を立て、良く洗った砂を管の底の粘土の上に敷いたのち、管に水を入れ、それぞれの管に金電極を挿し、74枚のルーブル銀貨と同数の亜鉛板からなるボルタ電堆により電気を流した。この実験により、彼は正極側の粘土が上昇し水が泥のようになること、負極側の水位が上昇して正極側の水位が低下することを見出した。Reussが発見したこれらの現象は、今日、

電気浸透、電気泳動と呼ばれるものである。Reussの実験が、界面動電現象研究の始まりであり、粘土が負電荷を帯びている事実の発見と言えよう。

その後、Reussの実験は多くの研究者たちにより追試され、その過程で土に限らず他の固液界面において普遍的に見られることが分かってきた。また、1859年にQuinckeは電気浸透とは逆に圧力差によって毛細管や粒状多孔体内に流れを起こすことで電流（電位差）が発生することを明らかにした。これが流動電位の発見である。Quinckeはさらにこの現象の考察を進め、電気二重層の概念を発見する。これをもとに定量的な界面動電現象の理論式がHelmholtz (1879) によって導かれた。その式には現在、界面動電ポテンシャルあるいはゼータ電位と呼ばれる電位が含まれている。電気二重層の理論は、その後Gouy (1910) により拡散層が導入され、Stern (1924) により吸着イオン層と拡散層とが考慮される形で発展してきた。

なお、1850年頃にはThompsonとWayによる今日ではイオン交換と呼ばれる現象が報告されている。Arrhenius (1884) により電離の概念が明らかになる以前のことである。イオン交換は現在では土粒子表面の帯電に起因するものと解釈されている。

2) コロイドの凝集分散

コロイドに塩を加えると凝集し不安定化することは、Selmi (1845), Faraday (1857), Graham (1864) らにより報告されていた。より定量的な実験はSchulze (1882) により行われ、金属（イオン）の価数が高いほど凝集を誘発する力が高いことが示された。同様の結果はHardy (1900) によっても報告された。さらにHardyは、電気泳動が生じない等電点付近において、粒子が不安定化し凝集あるいは沈殿することを見出し、凝集と粒子の帯電が関係していることを示した。

凝集速度に対する塩の添加効果はZsigmondy (1907) により研究された。彼は、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を示した。これにより急速凝集と緩速凝集は区別され、急速凝集に必要な最小濃度として臨界凝集濃度を定義できるようになった。

凝集速度の理論は、Smoluchowski (1916) により衝突速度の面から扱われた。さらにFuchs (1934) は粒子間力の影響を組み込んだ速度理論を導いた。Hamaker (1936) はコロイドの安定性が電気二重層の重なりによる反発とvan der Waals引力の相互作用に依存することを提案した。より詳細な粒子間相互作用の理論が、DerjaguinとLandau (1941), VerweyとOverbeek (1948) によって与えられた。この理論は、彼らの頭文字をとってDLVO理論と呼ばれている。

DLVO理論は、それ以前に報告されていたコロイドの安定性に関する多くの実験結果を説明できたため、その正しさが認められるようになった。また、近年では、表面のごく近傍を除き、表面間力と表面間距離の関係もDLVO

理論で記述できることが明らかになった。しかし、緩速凝集領域の凝集速度においては、理論と実験に大きな差異があることが知られている。また、DLVO理論で使用するべき表面電位とゼータ電位との関係は未だ議論の対象である。

本節で紹介した界面動電現象に関する歴史の詳細は、Schulthess (2011), Thomas (1977), Wall (2010) の文献を、凝集の研究史についてはVincent (2012) の文献をご覧ください。なお、土壤の雑誌で土の荷電の発見についてReussを取り上げたのはSchulthess (2011) が初めてではないだろうか。Thomas (1977) の文献には、土壤化学の父であるWayがGraham (ロンドン化学協会の創始者でコロイド化学の父) の学生だったことが書かれており、コロイドと土のつながりが感じられて面白い。Vincent (2012) の文献では、DLVO理論より以前の凝集についての研究が興味深くまとめられている。

(小林幹佳)

4. 微生物の付着とその後

本講演では1) 微生物の付着メカニズムに関する新たな展開、および2) 付着後に形成されるバイオフィームの特性について、紹介する。

1) 微生物の付着メカニズムに関する新たな展開

微生物の細胞表面は一般に負に帯電している。自然環境は同じく負に帯電した表面に満ちている。負に帯電した二つの物質表面間には、静電的反発力が働く。一方、微生物細胞と付着基質表面の間には引力(van der Waals力)も働く。この引力と静電的反発力の大小関係が、微生物の付着に重要な影響を及ぼす。

微生物細胞を表面が平滑なコロイド粒子として取り扱えば、静電的反発力が実際以上に大きく見積もられてしまうことを、演者らは明らかにした。微生物細胞は表面にポリマー層をもつ柔らかいコロイド粒子であり、この点を考慮すると、静電的反発力がかなり小さくなることが明らかになってきた(Morisaki *et al.*, 1999)。

講演では、微生物の付着メカニズムを見直すきっかけ、付着メカニズムに関する新たな考え方(Morisaki and Tabuchi, 2009) も含め、次の諸点について論じた。

- (1) ビブリオの鞭毛運動速度と付着菌数との関係
- (2) 微生物細胞と付着基質間のエネルギー障壁
- (3) 微生物細胞は柔らかいコロイド粒子
- (4) エネルギー障壁の消滅
- (5) 微生物付着メカニズムの見直し
- (6) 微生物付着メカニズムに関する新しい考え方

2) バイオフィームの特性

微生物は付着した後、付着基質表面にバイオフィームを形成する。そこでは多種多様な微生物が棲息し、微生物の間で物質、エネルギー、情報がやり取りされ、一種の微生物共同体が形成されている。ところで、バイオフィームは微生物細胞だけで出来ている訳ではない。バイオフィーム

中では、高分子のポリマー類がネットワークを形成し、微生物細胞はその中に棲息している。このポリマー類は微生物が付着後に生産したもので、水になじみ易い性質を持っている。従って、ポリマーとポリマーの間にはたっぷりと水が含まれている。このポリマー間の水、「間隙水」中に身を浸し、微生物は生きていけるとえる。従って、間隙水の性質が微生物の生理・生態に大きな影響を及ぼすと考えられる。ところが、このような観点から間隙水を調べた例は非常に少ない。講演ではバイオフィーム間隙水の特長 (Tsuchiya *et al.*, 2009; Kurniawan *et al.*, 2012) に焦点をあて、周囲の水と比較しながら、次の諸点について論じた。

- (1) バイオフィーム間隙水は周囲の水より富栄養
- (2) 間隙水中と周囲水中の栄養塩濃度の同調的季節変動
- (3) バイオフィームポリマーの荷電特性
- (4) バイオフィーム形成は加速度的に進む?
- (5) バイオフィーム内部へのイオン取り込みの定量的解析 (森崎久雄)

5. エレクトロカインティック法による汚染土壌の修復

1) はじめに

2011年3月11日に起こった東日本大震災による地震とそれに続く津波により、冷却装置の電源を失った福島第一原子力発電所の4つの原子炉で爆発が起こり、多量の放射性物質が大気中に放出された。放射性物質はその後、地上に降り注ぎ広範囲にわたる土壌汚染が起こり、現在なお汚染が継続している。4つの原子炉から放出された放射性物質の総量は、900,000 tera (10^{12}) Bqともいわれ、これはチェルノブイリ原子力発電所の事故の際に放出された放射性物質量の10分の1強に相当する。現在、福島では環境省の方針に基づいて、汚染された表面土壌を剥ぎ取り、これを仮置き場に3年、その後中間貯蔵施設で30年間保存した後で、最終処分場に保存する計画で、除染処理が行われている。しかし、汚染面積が膨大で、しかも莫大な量の汚染土壌を保管する中間貯蔵施設の設置場所の目処も立っていないことから、除染作業はそんなには進んでいない。汚染土壌から放射性物質 (主に ^{134}Cs と ^{137}Cs) を容易に除去する技術が確立できれば、除染作業自体が容易になるだけでなく、すでに剥ぎ取って保存されている土壌の減容化に繋がり、除染計画もスムーズに実行することができる。汚染された土壌からのCsの除去については現在様々の方法が開発され、実証試験を行っているものもあるが、まだ完全な除去技術は確立されていない。本講演では、土壌からのCsの除去技術の一つであるエレクトロカインティックレメディエーション法 (EK法と略す) について、その可能性について概説する。

2) EK法の原理

ER法は、図4のように汚染土壌近傍に電解液を入れる井戸を掘って電極を挿入し、電極間に電位を印加するとき発生する電気浸透流や電気泳動によって汚染物質を除去

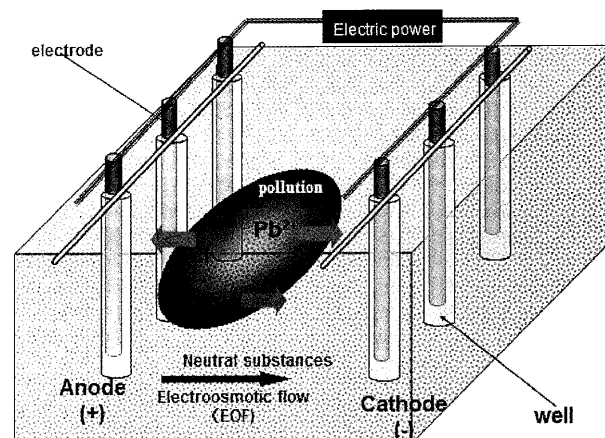


図4 EK法の概念図

する土壌修復技術の一つである (田中, 2004)。汚染物質は土壌間隙内の水を介して移動し、金属イオンなどの電荷を有する物質は電気泳動で、電気的に中性な物質は土壌内に発生する水の流れである電気浸透流 (EOF) によって除去される。今回の福島での汚染土壌は、放射性のCsによるものであり、Csは1価の陽イオンとして土壌中に存在しているものと思われる。単純な1価の陽イオンであれば比較的容易に土壌から溶出できるはずであるが、実際には硝酸やシュウ酸等の酸溶液でも溶出が難しい。これはAgingと言って、時間が経つにつれてCs⁺が粘土鉱物の細孔内に入り込み、粘土鉱物と強く結合するからだと言われている。粘土鉱物の細孔内は、水の交換も少なく透水性も悪いことから、土壌洗浄などの方法では汚染物質を除去できない。ER法は、透水性が低い粘土質の土壌の修復に適応しうる唯一の方法である。何故なら、EK法の輸送原理の一つであるEOFは、粘土鉱物の負の表面電荷に配向した陽イオンの移動によって細孔内で生ずる水の動きであり、細孔内に入り込んだ汚染物質をEOFによって移動できるからである。

EK法による土壌中の放射性物質の除去に関しては韓国原子力エネルギー研究所のKimらがかかなり以前から研究に取り組んでおり (Kim *et al.*, 2009)、データの蓄積もある。著者らの研究結果も含めてEK法のCs⁺除去の可能性について考察し、粘土鉱物に強く結合したCs⁺の完全な除去は、現段階では容易ではないことを指摘した。 (田中俊逸)

6. おわりに

土壌やバクテリアは、電荷を持つため、土壌や微生物を取り巻く環境における諸現象は、その影響を受ける。界面電気現象は、DLVO理論を中心に発展し、新たに柔らかなコロイド粒子の研究が始まり、世界的に注目されている。土壌分野においても、今後の展開が期待される。なお、本シンポジウムテーマと同様のテーマの講座が現在進行中であり、本シンポとともに、読者にこの方面の関心を持っていただく機会になれば幸いである。

文 献

- Kim, G. N., Yang, B., Choi, W., and Lee, K. 2009. Development of vertical electrokinetic-flushing decontamination technology to remove ^{60}Co and ^{137}Cs from a Korean nuclear facility site. *Sep. & Purif. Tech.*, **68**, 222-226.
- Kurniawan, A., Yamamoto, T., Tsuchiya, Y., and Morisaki, H. 2012. Analysis of the ion adsorption-desorption characteristics of biofilm matrices. *Microbes and Environments*, **27**, 399-406.
- Morisaki, H., Nagai, S., Ohshima, H., Ikemoto, E., and Kogure, K. 1999. The effect of motility and cell-surface polymers on bacterial attachment. *Microbiology*, **145**, 2797-2802.
- Morisaki, H., and Tabuchi, H. 2009. Bacterial attachment over a wide range of ionic strengths. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **74**, 51-55.
- Ohshima, H. 2006. Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena, Academic Press/Elsevier, Amsterdam.
- Ohshima, H. 2010. Biophysical Chemistry of Biointerfaces, John Wiley & Sons, Hoboken.
- Ohshima, H. 2013. Electrokinetic phenomena of soft particles. *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.*, **18**, 73-82.
- 大島広行 2013. 柔らかい粒子の電気泳動と静電相互作用. 日本物理学会誌, **68**, 89-97.
- Schulthess, C. P. 2011. Historical perspective on the tools that helped shape soil chemistry. *Soil Science Society of America Journal*, **75**, 2009-2036.
- 田中俊逸・澤田 章・木村智之・照井教文 2004. 電気化学的手法による汚染土壌の修復. ケミカルエンジニアリング, **49**, 361-367.
- Thomas, G. W. 1977. Historical developments in soil chemistry: Ion exchange. *Soil Science Society of America Journal*, **41**, 230-238.
- Tsuchiya, Y., Ikenaga, M., Kurniawan, A., Hirsaki, A., Arakawa, T., Kusakabe, R., and Morisaki, H. 2009. Nutrient-rich microhabitats within biofilms are synchronized with the external environment. *Microbes and Environments*, **24**, 43-51.
- Vincent, B. 2012. Early (pre-DLVO) studies of particle aggregation. *Advances in Colloid and Interface Science*, **170**, 56-67.
- Wall, S. 2010. The history of electrokinetic phenomena. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **15**, 119-124.