HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	表面錯体モデルを用いた土壌粘土鉱物のリン酸吸着動態および分散凝集性のモデリング［全文の要約］
Author(s)	小杉, 重順
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(農学)
Dissertation Number	甲第13937号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78006
Type	doctoral thesis
File Information	Shigeyori_kosugi_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博 士 論 文 の 要 約

博士の専攻分野の名称: 博　士(農学)　　氏名　小　杉　重　順

学 位 論 文 題 名

表面錯体モデルを用いた土壌粘土鉱物の
リン酸吸着動態および分散凝集性のモデリング

本論文は，農地環境の保全管理という関心のもと，土壌中に含まれる土壌粘土鉱物の溶質吸着動態，および分散凝集動態を議論するものである．特に農業上重要な元素であるリン（P）に着目し，リン酸の土壌粘土鉱物に対する吸着現象と，リン酸吸着の分散凝集性に対する影響を考察する．また本論文では表面錯体モデリング技術と DLVO 理論を活用し，リン酸吸着動態および分散凝集動態のモデリングを行い，吸着現象のメカニズムを考察するとともに，モデルによる吸着動態および分散凝集動態の予測可能性を検証する．土壌粘土鉱物のリン酸吸着動態および分散凝集動態は，pH や支持電解質濃度といった溶液条件により変化する．土壌管理のためにはこれらの影響の予測技術が求められる．本研究では，SCM を用いた吸着動態モデリング技術と，分散凝集理論である DLVO 理論を組み合わせ，分散凝集動態の予測技術の可能性を検討する．

第 1 章では序論として研究背景を概括した．第 2 章では本論文の中心となる吸着理論と分散凝集理論を整理した．第 3 章では，代表的な土壌粘土鉱物としてゲータイトとカオリナイトを対象に，分散凝集性に対する溶液条件，特に特異吸着イオンであるリン酸の存在が及ぼす影響について，実験結果と分散凝集理論に基づき考察した．第 4 章では，ゲータイトのリン酸吸着動態および表面電位特性を表面錯体モデル（SCM）により考察した．第 5 章では，カオリナイトのリン酸吸着動態および表面電位特性を SCM により考察した．第 6 章では総合考察として本研究を総括した．

以下に本研究で得られた成果を要約する．

第１章　序論

リンは作物の必須元素のひとつだが，近年は過剰なリン施肥を背景に，富栄養化のような環境汚染のリスクの増加や，将来的なリン資源の枯渇危機などの問題が生じている．このため，環境中におけるリン動態の把握とリン資源の有効活用が喫緊の課題となっている．土壌粘土鉱物はリン酸を特異吸着することが知られているが，近年，土壌に吸着されたリンが土壌流亡や土壌コロイドの移動に伴い環境中で移動していることが明らかにされてきている．特に既往の研究では，土壌粘土鉱物に対するリン酸の特異吸着が，粘土鉱物の表面荷電特性を変化させ分散凝集性を変化させることが報告されている．

土壌粘土鉱物へのリン酸の特異吸着と分散凝集動態に関するこれまでの研究は，現象論的な側面が強く，分散凝集理論に基づいた体系的な検討が行われた例は少ない．特に土壌に含

まれる性質の異なる個々の鉱物について，それぞれの特性の違いの解明が求められている．そこで本研究では，代表的な土壌粘土鉱物として，酸化物鉱物であるゲータイトと，層状ケイ酸塩鉱物であるカオリナイトに着目し，それぞれの分散凝集特性と，リン酸吸着が分散凝集特性に及ぼす影響を，実験及び理論に基づき考察することを目的とした．

第２章　吸着理論および分散凝集理論

溶質吸着現象の解析方法として，ラングミュア吸着式などの吸着式による吸着等温線の解析や，SCM を用いた吸着モデリングがよく試みられている．吸着式による吸着等温線の解析はあるひとつの測定条件に対してしか適用できないが，SCM は熱力学的平衡計算から吸着量を求めるモデルであり，任意の条件における鉱物表面への溶質の吸着量，吸着形態，および表面の荷電状態を計算することを可能とする．SCM には様々なサブモデルが存在するが，近年よく用いられる発展的なモデルに，ジョンズ・ホプキンス大学の Sverjensky らのグループにより開発された Extended Triple Layer Model（ETLM）と，ワーゲニンゲン大学の Hiemstra らによる Charge Distribution Multi Site Complexation（CD-MUSIC）モデルがある．

コロイド粒子の分散凝集性を予測する理論に DLVO 理論がある．コロイド粒子の分散凝集性は粒子の表面電位と支持電解質溶液の濃度・組成によって支配される．DLVO 理論ではこれらの条件を変数として粒子間の相互作用ポテンシャルエネルギーを計算する．計算された相互作用ポテンシャルエネルギーは，実験的に測定可能な指標である凝集速度係数 k および安定度比 W に対して，理論的に関係づけられる．

本研究では，ETLM に基づき改良した SCM と，ラングミュア吸着式に基づく簡略化した SCM を用い，ゲータイトおよびカオリナイトへのリン酸吸着現象の解析を行った．また実験的に測定したゼータ電位および安定度比に対し，DLVO 理論を適用し，分散凝集動態の解析を行った．

第３章　土壌粘土鉱物の分散凝集動態にリン酸吸着が及ぼす影響

カオリナイトおよびゲータイトを対象に，リン酸吸着が分散凝集特性に及ぼす影響の解明を目的に，吸光度法による安定度比の測定，および電気泳動法によるゼータ電位の測定を行った．また均一電位モデルおよび不均一電位モデルに基づく DLVO 理論を用いて，安定度比のモデリングを行い，DLVO 理論の適用性を検証した．

カオリナイト・ゲータイトの安定度比は，NaCl を支持電解質とした場合，pH・支持電解質濃度・平衡リン酸濃度の変化に伴い，ゼータ電位の増減に対応するようにして変化した．リン酸溶液中においては，平衡リン酸濃度の増加に伴いゼータ電位は負に減少した．リン酸吸着には分散または凝集を促進させる効果があり，リン酸吸着がもともと存在した負電位をさらに減少させる場合には分散促進効果が，もともと存在した正電位を打ち消すときには凝集促進効果が認められた．

均一電位モデルに基づく DLVO 理論を適用した結果，ゲータイトについては，粒子が急速凝集となるゼータ電位範囲を理論から予測することが可能であった．一方で，緩速凝集領域での安定度比予測には，両鉱物ともに，不均一電位モデルに基づく DLVO 理論の適用が必要であった．このとき安定度比の定量的な評価には，表面電位の変動係数 CV をパラメータとしたアプローチが一部で有効であった．

特にゲータイトの pH 6 条件において，リン酸が存在する場合に，NaCl 溶液中で同ゼータ電位の場合に比べ，粒子がより分散的になる傾向が観察された．本研究ではこれを表面電位の不均一性の減少による付加的な分散促進効果のためと考察した．

第４章　Extended triple layer model を用いたゲータイトのリン酸吸着量および表面電位のモデリング

ゲータイトの分散凝集性に溶液条件，特にリン酸の特異吸着が与える影響を予測する目的で，SCM を用いたリン酸吸着量および表面電位のモデリングを行った．SCM として，発展的なサブモデルである ETLM を採用し，既往の種々の文献の報告値に対する再解析を行った．モデルでは，既往の研究で用いられてきた 2p*K*-ETLM に加えて，新たに表面水酸基に 1p*K* モデルを適用する 1p*K*-ETLM，および吸着リン酸に荷電配分（Charge distribution: CD）の効果を加味する 1p*K*-CD-ETLM の新たな 2 つのモデルを開発し用いた．

解析の結果，本研究で開発した 1p*K*-CD-ETLM は，リン酸吸着動態，およびゼータ電位（拡散層電位）について，その他のモデルに比べよい推測値を与えることを明らかにした．1p*K*-CD-ETLM は，ゼータ電位の定量的な予測には改善の余地が残ったものの，等電点（IEP）の予測には十分な精度を示した．また急速凝集が生じる低電位条件（絶対値で±30 mV 程度以下）については，測定値とモデル計算値に十分な一致がみられた．この結果は，1p*K*-CD-ETLM と DLVO 理論を組み合わせることで，ゲータイトの急速凝集が生じる溶液条件の推定が可能となることを示している．また開発した 1p*K*-CD-ETLM は，ゲータイト以外の酸化物鉱物や，リン酸以外の吸着物質にも同様に適用でき，今後の活用が期待される．

第５章　入来カオリナイトのリン酸吸着特性とそのモデリング

カオリナイトは ETLM のような一般的な SCM の適用が難しい．これは，粒子表面に変異荷電と永久負荷電という 2 種類の異なる荷電があり，電位形成機構が複雑であることが理由だと考えられる．そこで本研究では，カオリナイトのリン酸吸着特性を明らかにすることを目的に，競合ラングミュア吸着式に基づく簡略化した SCM を開発し，適用を行った．実験試料として入来カオリナイトを用い，様々な pH・支持電解質濃度条件下でリン酸吸着実験を行った．また入来カオリナイトの表面荷電特性として，顕微鏡電気泳動法によるゼータ電位の測定と，交換性イオンの吸着量測定を行った．これらの実験値を元に，簡略化した SCM を用いて吸着実験値の再現を試みた．

簡略化 SCM は，吸着面電位に関わる複数のパラメータを設定することで，入来カオリナイトの吸着実験値をよく再現した．モデルによる考察から，入来カオリナイトのリン酸吸着特性には，pH による吸着面の電位の変化と，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・脱プロトン化反応に加えて，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示した. ただし電位形成機構の複雑さのため, SCM による表面電位の予測は難しく, SCM と DLVO 理論を組み合わせた分散凝集動態予測は今後の課題として残された.

第６章　総合考察

本研究では農地環境の保全管理という関心のもと，土壌中に含まれる土壌粘土鉱物のリン酸吸着動態，および分散凝集動態の把握を目的に研究を行った．

第３章では，吸光度法により測定した安定度比と，顕微鏡電気泳動法により測定したゼータ電位を用い，カオリナイトとゲータイトの分散凝集動態を議論した．実験により，溶液条件（pH・支持電解質濃度・平衡リン酸濃度）が分散凝集性とゼータ電位に与える影響を明らかにした．リン酸の特異吸着はゼータ電位を減少させ分散凝集性を変化させた．また DLVO 理論を適用し，土壌粘土鉱物の分散凝集動態の予測可能性について議論した．

第４章および第５章ではゲータイトおよびカオリナイトのリン酸吸着動態および表面電位特性を SCM により考察した．第４章では，電位形成機構が比較的単純な酸化物鉱物である

ゲータイトのリン酸吸着に，新しく開発した 1p*K*-CD-ETLM を適用し，従来のモデルよりも再現性の良い結果を得た．また，ゲータイトでは，均一電位モデルに基づく DLVO 理論と，1p*K*-CD-ETLM を組み合わせることで，溶液条件と表面電位，および急速凝集の有無を関係付けて評価することが可能であることを示した．一方，第 5 章では，電位形成機構が複雑な層状ケイ酸塩鉱物のカオリナイトについて，競合ラングミュア吸着式に基づく簡略化した SCM を開発した．このモデルは，リン酸吸着動態を良く再現した．しかし，電位形成機構が複雑なため，SCM による表面電位の予測は難しく，今後の課題として残された．

本研究では，カオリナイトおよびゲータイトに対するリン酸吸着現象と，その分散凝集動態への影響を対象とした．実際の土壌環境中の物質動態を理解するためには，他の鉱物および他の吸着物質についてもまた，吸着動態および分散凝集動態を理解することが求められる．すでに研究が行われている系も多いが，まだ十分なデータのない鉱物・吸着物質も多く，今後の課題となっている．本研究で試みた，SCM および DLVO 理論によるアプローチは，これらに対する基礎的なアプローチとして有効である．また，土壌環境中の物質動態を把握するためには，複数の鉱物・複数の吸着物質が同時に存在するヘテロ系についての理解が求められるが，その際にも，本研究のアプローチを拡張するような形で理解を進めてゆくことが期待される．

以　上