J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 150, p.105～113 (2022)

JpGU 特集
論　文
Original Paper

陽イオン交換反応が飽和多孔質媒体中のコロイド輸送に与える影響

東陸太郎 [1]・濱本昌一郎 [1]・西村 拓 [1]

Effect of cation exchange on colloid transport in saturated porous media

Rikutaro HIGASHI[1], Shoichiro HAMAMOTO[1] and Taku NISHIMURA[1]

Abstract: Since colloidal particles in soils are known to act as a carrier of contaminants, understanding the transport behavior of colloidal particles in the soil is an important issue. This study investigates the transport behavior of colloidal particles during the cation exchange reaction between Ca^{2+} and Na^{+} at the surface of porous media. One-dimensional column experiments were conducted using Toyoura sand as the repacked porous media and carboxyl latex particles as the model colloid, respectively. It was found that colloidal particles deposited on the surface of the Toyoura sand during the cation exchange reaction, regardless of the amount of exchanged cation and the particle size of the applied colloids. The deposited colloidal particles were released when the ionic strength of the pore water decreased after the cation exchange reaction. The interaction energies between the latex particles and the sand surface were calculated based on the DLVO theory, suggesting the contribution of the attraction in the secondary minimum to the colloid deposition during cation exchange reaction.

Key Words: colloid transport, saturated porous media, cation exchange, DLVO theory

1. はじめに

土壌を構成する粒子のうち，粒径 1 nm から 10 μm の粒子は，コロイド粒子として分類される（足立・岩田, 2003）．土壌中のコロイド粒子には，粘土鉱物だけでなく，腐植，鉄やアルミニウムなどの金属の酸化物や水酸化物が含まれる．また，ウイルスやバクテリアといった微生物もコロイド態物質としてみなされる（藤縄, 2010）．コロイド粒子は比表面積が大きく，表面錯体反応やイオン交換反応によってイオン吸着能を示すため，コロイド粒子が汚染物質（重金属，農薬，放射性物質など）の担体（キャリアー）として働くことが知られている（足立・岩田, 2003; McCarthy and Zachara, 1989）．例えば酸化グラフェンは，表面の官能基（COOH や OH など）によって重金属イオン（Cu^{2+}，Zhou et al., 2016 や Pb^{2+} または Cd^{2+}，Jiang et al., 2018; Yin et al., 2019）を捕捉したのち多孔質体表面に沈着し，担体として輸送を促進する．また，フェナントレン（$C_{14}H_{10}$）などの有機物態汚染物質が，ファンデルワールス力や双極子力，水和力などによって土壌コロイド粒子と結合し，汚染物質の輸送を促進することが報告されている（Ling et al., 2021; Liu et al., 2019）．汚染土壌の原位置浄化のため，人為的にコロイド粒子を環境中に注入することもある．ゼロ価鉄ナノ粒子は，塩素系有機溶媒やポリ塩化ビフェニルなどの有機物，ヒ素，鉛，銅，クロムなどの金属イオンを還元するため，土壌浄化に用いられており（Karn et al., 2009），ゼロ価鉄ナノ粒子を注入することにより土壌のヒ素汚染が改善された報告がある（Gil-Días et al., 2016）．このように，コロイド粒子をもちいた土壌汚染浄化を最適化する上でも，土壌内におけるコロイド粒子の輸送特性の理解が必要となる．

多孔質媒体中におけるコロイド粒子の輸送を考える上で，コロイド粒子の沈着・脱離プロセスが重要である（Shen et al., 2012; Torkzaban et al., 2013）．コロイドの沈着・脱離に寄与する要因に関しては数多くの既往の研究がある．例えば，充填粒子やコロイド粒子の粒径（Bradford and Bettahar, 2006），間隙水の流速（Torkzaban et al., 2015），間隙水の化学的特性，すなわち pH やイオン強度（IS）（Liu et al., 2018; Wu et al., 2020），コロイド粒子の表面粗度や電気的な不均一性（Torkzaban and Bradford, 2016）などが挙げられる．特に，間隙水の IS が低下すると，コロイド粒子と多孔質媒体表面との静電気的な反発が強まり，コロイド粒子の沈着が抑制または，脱離が促進されるという報告がある（Zhou et al., 2011）．

地下水中には Ca^{2+} や Mg^{2+} などの 2 価の陽イオンと Na^{+} などの 1 価の陽イオンが混在しており（Atekwana and Richardson, 2004），時間的なイオン濃度及びイオン組成の変化が生じることがある．間隙水のイオン組成を変化させることによって，多孔質媒体表面において陽イオン交換反応が生じることもあり，これがコロイド粒子の脱離に与える影響についても研究例がある（Roy and Dzombak, 1996; Bradford and Kim, 2010; Torkzaban

[1]Graduate School of Agricultural and life sciences, The University of Tokyo, 1-1-1 Bunkyo-ku, Yayoi, Tokyo 113-8657, Japan. Corresponding author: 東陸太郎, 東京大学大学院農学生命科学研究科
2021 年 9 月 1 日受稿　2022 年 1 月 4 日受理

et al., 2013; He et al., 2019）．Torkzaban et al.（2013）は，平均粒径 270 μm の砂を充填した飽和多孔質媒体中に，粒径 1–10 nm の量子ドット粒子を注入する実験を行った．$CaCl_2$ 水溶液にポリアクリル酸で表面加工した CdTe コロイド粒子を添加してコロイド懸濁液を作成し，コロイド懸濁液，純水，NaCl 水溶液の順にカラムに通水した．その結果，$CaCl_2$ を含むコロイド懸濁液及び続く純水通水中にはコロイド粒子の流出は見られなかった．一方で，その後の NaCl 水溶液通水中に顕著なコロイド粒子の流出が見られた．彼らは，NaCl 水溶液通水中に，多孔質媒体内で Na^+ と Ca^{2+} の陽イオン交換が生じ，Ca^{2+} を介したコロイド粒子と充填粒子表面間の陽イオン架橋が弱くなった結果コロイド粒子が流出したと考察した．同様な実験として，Bradford and Kim（2010）は，平均粒径 360 μm の石英砂充填カラムからの粘土コロイド粒子（粒径 0.76–2.39 μm）の流出実験を実施した．彼らの実験では，Ca^{2+} 存在下で沈着していたコロイド粒子は，続く純水及び NaCl 水溶液通水下でも流出しなかった．

このように，陽イオン交換反応に伴うコロイド粒子の挙動については一貫した結果が得られておらず，更なる実験的研究が必要である．例えば，陽イオン交換量とコロイド粒子の脱離挙動の関係や，コロイド粒子径による脱離挙動の違いなどについては十分検討されていない．そこで本研究では，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い，通水溶液の陽イオン濃度及びコロイド粒子の粒径の違いが陽イオン交換反応を伴うコロイド粒子の流出挙動に与える影響を明らかにすることを目的とした．

2. 実験方法

2.1 多孔質媒体

模擬多孔質媒体として平均粒径 200 μm の豊浦砂（豊浦硅石工業株式会社）を用いた．金属酸化物の除去のため，白鳥ら（2008）及び Bradford and Kim（2010）の方法を参考に，試料の洗浄を行った．まず，豊浦砂 300 g を 6 % の過酸化水素水 3 L に浸漬し,70 °C に維持して 5 日間静置した．過酸化水素水を除去した後，55 °C で 500 mol m^{-3} の NaCl 水溶液に浸漬し，60 分間の超音波洗浄を行った．その後懸濁した上澄みを除去し，脱イオン水で洗浄した．超音波洗浄及び脱イオン水による洗浄は上澄み液の電気伝導度（EC）が 1 mS m^{-1} を下回り，濁度が 1 NTU 以下になるまで繰り返した（EC 計 : LAQUA twin B-711，HORIBA，濁度計 : HI93414，HANNA）．洗浄後の豊浦砂は脱イオン水に浸漬させて保管した．

2.2 コロイド粒子及び懸濁液

コロイド粒子として，平均粒径 500±17 nm または 200±12 nm のカルボキシラテックス粒子（CL）（C37269/C37486, Thermo Fisher）を用いた． 2 mol m^{-3} または 0.5 mol m^{-3} の $CaCl_2$ 水溶液で希釈し，濃度 10.25 mg L^{-1} のコロイド懸濁液（CL 懸濁液）を作成し実験に用いた．コロイド粒子の粒径については，0.468 μm のポリスチレンラテックスを用いてカラム通水実験を行なった Roy and Dzombak（1996）を参考にし，分光光度計によって安定して吸光度が測定可能な範囲で選定した．

2.3 ゼータ電位測定

流動電位方式のゼータ電位測定装置（ZetaCAD, CAD Instruments）を用いて，豊浦砂表面の流動電位を測定した．ここでは Helmholtz-Smoluchowski の式を仮定し，豊浦砂表面のゼータ電位を算出した．2 mol m^{-3}，1 mol m^{-3}，0.5 mol m^{-3} の $CaCl_2$ 水溶液または，15 mol m^{-3}，10 mol m^{-3}，5 mol m^{-3} の NaCl 水溶液を用いて測定した．それぞれの水溶液は 0.4 mol m^{-3} の $NaHCO_3$ を添加して pH 7.8 に調整した．

電気泳動式ゼータ電位測定装置（ZEECOM ZC-M1 series, マイクロテック · ニチオン）を用いて，CL の電気泳動速度を測定した．今回の測定条件において粒子半径は電気二重層の厚さに比べて大きいと考えられるため，Smoluchowski の式を仮定して CL のゼータ電位を算出した．2 mol m^{-3}，1 mol m^{-3} の $CaCl_2$ 水溶液または，50 mol m^{-3}, 20 mol m^{-3}, 10 mol m^{-3} の NaCl 水溶液を用いて CL の懸濁液を作成（濃度 10.25 mg L^{-1}）し測定した．それぞれの懸濁液は，0.4 mol m^{-3} の $NaHCO_3$ を添加して pH 7.8 に調整した．以上の測定は 25 °C の恒温室において 3 反復で行った．

2.4 カラム通水実験

直径 5 cm，高さ 6 cm のアクリル製カラムに，豊浦砂を間隙率が 0.38 となるように水中充填した．カラムの上端及び下端には，豊浦砂の流出を防ぐために，目開き 70 μm のナイロンメッシュを設けた．ペリスタポンプ（AC-2120，ATTO）を用いて，カラムの下端から上端の方向に一定の流束 6.0×10^{-3} cm s^{-1} で通水した．本実験における通水速度は豊浦砂の飽和透水係数を基準に，間隙量と流出液のサンプリング間隔を考慮して決定した．

Table 1 に示すように，CL 懸濁液または電解質溶液を用いて，4 条件でカラム通水実験を行った．カラム通水実験開始前の処理として，豊浦砂に含まれるアルカリ成分を中和するため 1 mol m^{-3} の HCl 水溶液を 1–2 時間カラムに通水した（Litton and Olson, 1993）．その後，流出液の pH が安定するまで，CL を含まない電解質水溶液，バックグラウンド水溶液（BG 水溶液）を 15.5–17.5 時間通水した．続いて豊浦砂表面に CL を沈着させるため， 緩衝剤として 0.4 mol m^{-3} の $NaHCO_3$ を添加し，pH 7.8 に調整した CL 懸濁液を 8 ポアボリューム（PV : 累積通水量 / 間隙量）カラムに通水した（Phase 1）．なお，pH 条件は，コロイド粒子の凝集と，炭酸カルシウムの沈澱反応を抑える値となるよう決定した．続く Phase 2 では，Phase 1 の CL 懸濁液と等しい pH 及び IS となるように調整した，2 mol m^{-3} または 0.5 mol m^{-3} の $CaBr_2$ 水溶液（BG 水溶液）をカラムに通水した．続けて間隙水の IS を下げるため，6-9 PV の純水（IS $\approx$ 0 mS m^{-1}）を通水した（Phase 3）．その後，豊浦砂表面におい

Table 1 カラム通水実験条件.
Conditions for column experiments.

実験条件	CL 粒径	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5
Exp. 1	500 nm	10.25 mg L^{-1} CL + 2 mM $CaCl_2$	2 mM $CaBr_2$	純水	10 mM NaCl	純水
Exp. 2	500 nm	10.25 mg L^{-1} CL + 2 mM $CaCl_2$	2 mM $CaBr_2$	純水	50 mM NaCl	純水
Exp. 3	500 nm	10.25 mg L^{-1} CL + 0.5 mM $CaCl_2$	0.5 mM $CaBr_2$	純水	10 mM NaCl	純水
Exp. 4	200 nm	10.25 mg L^{-1} CL + 2 mM $CaCl_2$	2 mM $CaBr_2$	純水	10 mM NaCl	純水

て Ca^{2+} と Na^{+} の陽イオン交換反応を生じさせるため，10 mol m^{-3} または 50 mol m^{-3} の NaCl 水溶液を 6 PV カラムに通水した（Phase 4）．最後に Phase 5 として，純水を 10–16 PV 通水した．

各実験ではフラクションコレクター（SF-2120, アドバンテック東洋）を用いて流出液を 2 分ごとにサンプリングし, pH, EC, CL 濃度, イオン濃度の測定を行った．流出液の CL 濃度は分光光度計（UVmini-1240, SHIMADZU）を用いて，波長 420 nm（粒径 500 nm の CL）または波長 350 nm（粒径 200 nm の CL）における吸光度を測定することによって求めた．予備実験を行い，CL 濃度と各波長における吸光度の線形性を確認した．また流出液のイオン濃度はイオンクロマトグラフィー（CDD-10AVp, SHIMADZU）を用いて，Ca^{2+}，Na^{+}，Cl^{-}，Br^{-} 濃度を測定した．

Phase 3 までに沈着した CL のうち，Phase 4–5 において流出した割合（FRE_{45}（The Fraction of Mass Recovery of the Retained Colloids））を以下の式で算出した．

$$FRE_{45} = \frac{MR_{45}}{100 - MR_{12} - MR_3} \times 100 \tag{1}$$

ここで MR（Mass Recovery）[%] とは，Phase 1 においてカラムに通水した 6 PV の CL 懸濁液に含まれる CL 粒子の総質量に対する，任意の通水段階で流出した CL 粒子の質量比であり，MR_{12}，MR_3，MR_{45} はそれぞれ Phase 1–2，3，4–5 において流出した CL の割合を表す．

濾過理論に基づき，沈着効率 α_{exp} を以下の式によって算出した（Harvey and Garabedian, 1991）．

$$\alpha_{exp} = -\frac{2}{3}\frac{d}{(1-f)L\eta_0}\ln(MR_{12}) \tag{2}$$

ここで d [m] は豊浦砂の粒径，f は間隙率，L [m] はカラム長を表す．η_0 は電気的な斥力を無視した場合の単一コレクター粒子に対する捕捉効率であり，次式から求めた（Tufenkji and Elimelech, 2004）．

$$\begin{aligned}\eta_0 = {} & 2.4{A_S}^{1/3}{N_R}^{-0.081}{N_{Pe}}^{-0.715}{N_{vDW}}^{0.052} \\ & + 0.55 A_S {N_R}^{1.675}{N_{At}}^{0.125} \\ & + 0.22{N_R}^{-0.24}{N_G}^{1.11}{N_{vDW}}^{0.053}\end{aligned} \tag{3}$$

A_S は間隙率に依存する係数で，N_R はコロイド粒子とコレクター粒子の粒径の比，N_{Pe} は移流と拡散の比を表すペクレ数，N_{vDW} はファンデルワールス相互作用エネルギーと熱運動エネルギーの比，N_{At} はファンデルワールス引力と流体力の比，N_G は粒子の沈降速度と流速の比である．各パラメータの値は Tufenkji and Elimelech（2004）に従い算出した．

2.5 DLVO 理論

DLVO 理論は Derjaguin と Landau（1941），Verwey と Overbeek（1948）によって確立されたコロイド溶液の安定性に関する理論である．彼らは，コロイド系における粒子間の相互作用エネルギーを，ファンデルワールス引力と静電気的斥力の和として表現した（Masliyah and Bhattacharjee, 2006）．この DLVO 理論を用いて，CL と豊浦砂表面との相互作用エネルギーを種々の溶液条件で計算した．

まず，球と平板表面間に働くファンデルワールス力によるエネルギー（U_{vDW}）を次式で算出した（Gregory, 1981）．

$$U_{vDW} = -\frac{A}{6}\left(\frac{a}{d} + \frac{a}{d+2a} + \ln\frac{d}{d+2a}\right) \tag{4}$$

ここで d は粒子間距離 [m]，a [m] はコロイド粒子の半径，A [J] はハマカー定数である．本研究においては，ハマカー定数 A は文献値（Prieve and Russel, 1988）より 1.37×10^{-20} J とした．

次に，静電的相互作用エネルギー（U_{EL}）を次式から算出した（Hogg et al., 1966）．

$$\begin{aligned}U_{EL} = {} & \pi\varepsilon\varepsilon_0 a \\ & \left\{2\zeta\zeta_2\ln\frac{1+\exp(-\kappa d)}{1-\exp(-\kappa d)} + (\zeta_1{}^2 + \zeta_2{}^2)\ln(1-\exp(-2\kappa d))\right\}\end{aligned} \tag{5}$$

ここで ζ_1 [V] は半径 a [m] のコロイド粒子表面のゼータ電位，ζ_2 [V] は多孔質体粒子表面のゼータ電位，ε は媒質の比誘電率，ε_0 は真空の誘電率，κ は電気二重層の厚さの尺度であるデバイ長の逆数 [m^{-1}] であり，以下の式で定義される．

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000 N_A e^2 I}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}} \tag{6}$$

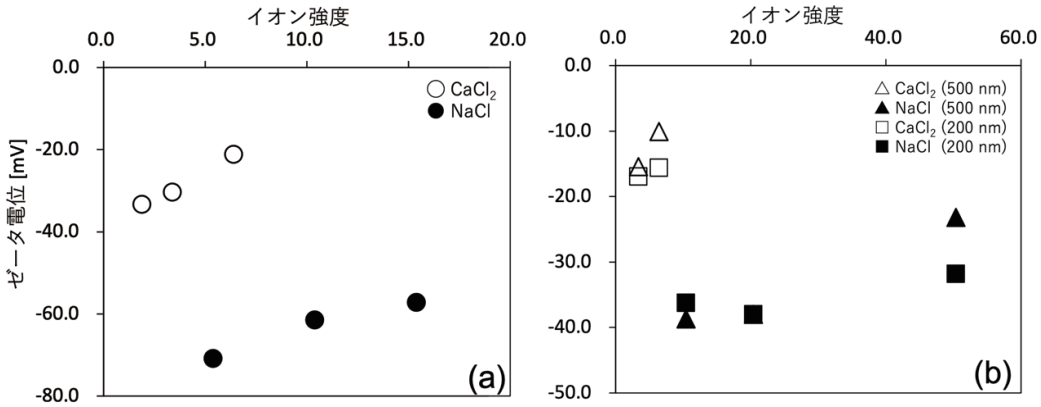


Fig. 1 （a）豊浦砂，（b）CL 粒子表面のゼータ電位とイオン強度の関係．
Relationship between ionic strength and zeta potentials of (a) Toyoura sand and (b) CL particle surfaces.

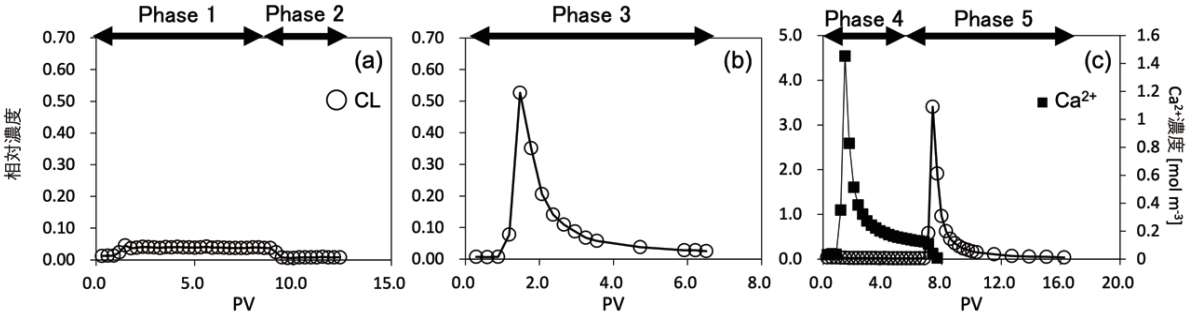


Fig. 2 実験 1 における CL 濃度と Ca^{2+} 濃度の流出濃度曲線（a）Phase 1–2，（b）Phase 3，（c）Phase 4–5．Ca^{2+} 濃度は Phase 4–5 のみ結果を示す（Fig. 2（c））．
Breakthrough curves of relative concentration of CL and Ca^{2+} concentration in Exp. 1 during (a) Phase 1–2, (b) Phase 3, and (c) Phase 4–5. It is noted that the results of Ca^{2+} are shown only during Phase 4–5 (Fig. 2(c)).

ここで N_A はアボガドロ定数 [moL^{-1}], e は電気素量 [C], I はイオン強度 [mol L^{-1}]，k はボルツマン定数 [J K^{-1}], T は絶対温度 [K] を表す．U_{vDW} と U_{EL} の和を DLVO 相互作用エネルギーとした．

相互作用エネルギー計算から得られる二次極小の深さから，Bradford et al.（2012）に基づき，二次極小へのコロイド粒子の沈着確率 α_{sec} を以下の式で算出した．

$$\alpha_{sec} = erf(\sqrt{|\Phi_{sec}|}) - \sqrt{\frac{4|\Phi_{sec}|}{\pi}}\exp(\Phi_{sec}) \qquad (7)$$

ここで，Φ_{sec} は二次極小における相互作用エネルギー [kT] である（k はボルツマン定数，T は絶対温度）．

3. 結果と考察

3.1 粒子表面のゼータ電位

Fig. 1（a）のように，溶液の陽イオンの価数が同じであれば，IS が低いほど豊浦砂表面のゼータ電位の絶対値は大きくなる傾向が見られた．また 2 価の Ca^{2+} に比べて 1 価の Na^{+} が存在する条件でゼータ電位の絶対値が大きくなった．これらの傾向は Fig. 1（b）の CL 粒子表面のゼータ電位についても同様であった．IS が高く，多価イオンが存在することで，荷電表面近傍のイオン雰囲気が圧縮したためと考えられ，既往の研究報告と一致する（Zhou et al., 2011）．粒径 500 nm と 200 nm の CL では，ゼータ電位に顕著な差は見られなかった．

3.2 CL の輸送特性

Fig. 2 に Exp. 1 で得られた CL の相対濃度（流出液の CL 濃度 /CL 懸濁液の CL 濃度）流出曲線を示す．Fig. 2（a）及び Table 2 に示すように，Phase 1 中の最大相対濃度が 0.04，α_{exp} の値が 0.82 であったことから，Phase 1–2 では添加した CL の多くが豊浦砂表面に強く沈着したことがわかる．続いて Phase 3 において純水を通水したところ，一部の CL が豊浦砂表面から脱離し，流出曲線に相対濃度 0.53 のピークが生じた（Fig. 2（b））．純水通水中に CL の脱離が見られたのは，間隙水の IS の低下に伴い CL 及び豊浦砂表面のゼータ電位の絶対値が大きくなり（Fig. 1），静電気的な反発が強まったことによると考えられる （Zhou et al., 2011）．

Phase 4 で NaCl 水溶液を通水した際，流出液の Ca^{2+} 濃度は 1.45 mol m^{-3} まで上昇した（Fig. 2（c））．Phase 3 の純水通水中では，Ca^{2+} は流出していなかったため（データ非掲載），Phase 4 以降に流出する Ca^{2+} は豊浦砂

Table 2　各フェーズにおけるコロイド質量回収率，沈着コロイドの流出割合，粒子の沈着効率，及び陽イオン交換割合.
Colloid mass recovery, fraction of mass recovery of the deposited colloids, collision efficiency of the colloids, and cation exchange ratio for each phase of Exp. 1-4.

	MR_{12} [%]	MR_3 [%]	MR_{45} [%]	MR_{total} [%]	FRE_{45} [%]	α_{exp}	Ca^{2+} [%]
Exp. 1	2.7	4.4	37.1	44.2	40.0	0.82	10
Exp. 2	3.0	5.8	48.4	57.2	53.1	0.79	20
Exp. 3	61.0	4.4	7.9	73.3	22.8	0.11	9.4
Exp. 4	1.8	9.1	41.0	52.0	46.1	0.91	12.1

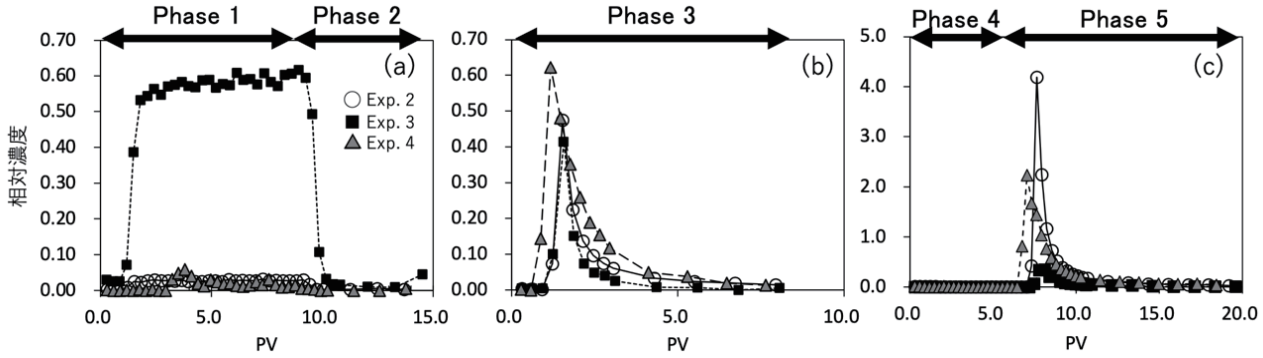


Fig. 3　実験 2–4 における CL 濃度の流出濃度曲線 （a）Phase 1–2，（b）Phase 3，（c）Phase 4–5.
Breakthrough curves of relative concentration of CL in Exp. 2–4 (a) Phase 1–2, (b) Phase 3, and (c) Phase 4–5.

表面に吸着していたものであり，Phase 4 において豊浦砂表面で Ca^{2+} と Na^{+} との陽イオン交換反応が生じたと考えられる．青木 · 嘉門（1986）によれば，間隙水の pH が 5.4–5.8 の豊浦砂の陽イオン交換容量（CEC）は 9.82 $cmol_c\ kg^{-1}$ である．Phase 1 下でカラム内部の豊浦砂表面が全て Ca^{2+} で飽和していたと仮定した場合，流出した Ca^{2+} の CEC に対する割合は 10 % であった（Table 2）．一方で Phase 4 の間 CL の脱離は確認されず，陽イオン交換反応の進行中，CL は豊浦砂表面に沈着していた．

その後 Phase 5 において純水を通水すると相対濃度 3.40 をピークとする CL の流出が起こった．その結果，MR_{45} は 37.1 % と高い値を示した．最終的に MR_{total}（添加した CL の質量に対する実験全体で流出した CL の質量割合）は 44.2 %，FRE_{45} は 40.0 % となり，実験終了後も添加した CL の 50 % 以上がカラム内に沈着していた．

3.3 陽イオン交換量及び粒径がコロイド輸送に与える影響

Fig. 3 に Exp. 2–4 で得られた CL の相対濃度流出曲線を示す．Exp. 2 において Phase 4 で 50 nm の NaCl 水溶液を通水した場合，陽イオン交換反応によって Na^{+} に置換された Ca^{2+} の割合は，CEC の 20 % であった（Table 2）．陽イオン交換量は Exp. 1 と比較して約 2 倍増加した一方で，Fig. 3（c）が示すように，Phase 4 では流出液中に CL の流出が確認されなかった．Exp. 1 同様，Phase 5 で純水を通水し間隙水の IS を下げると，相対濃度 4.19 をピークとする CL の流出が確認された．最終的な MR_{total} は 57.2 %，FRE_{45} は 53.1 % であり，Exp. 1 と同様に，添加した CL のおよそ半分は実験終了後も豊浦砂表面に沈着したままであった．

Phase 1 でコロイド懸濁液中の Ca 濃度を低下させた場合（0.5 mol m^{-3}，Exp. 3），流出液の CL 相対濃度は 0.50 から 0.60 まで増加し（Fig. 3（a）），Exp. 1，2，4 と比較して多くの CL が流出した（$\alpha_{\mathrm{exp}} = 0.11$，Table 2）．間隙水の Ca 濃度が低下することでコロイド粒子及びコレクター粒子表面のゼータ電位の絶対値が大きくなったことから（Fig. 1），コロイド粒子と充填粒子表面間の斥力が増し，コロイド粒子の沈着が阻害されたと考えられる（Zhou et al., 2011）．Phase 3 までに添加した CL の 65 % 以上が流出しており，陽イオン交換反応前に豊浦砂表面に沈着していた CL の量は，Exp. 1，2 と比較して半分程度であったことになる．このように，Exp. 1，2 と比較して Phase 1–2 の粒子間斥力が強い条件でも Phase 4 において CL の流出は確認されなかった（Fig. 3（c））．Exp. 3 での Ca^{2+} 交換量は豊浦砂の最大吸着量の 9.4 % であり，Exp. 1 と同程度であった．対して MR_{45} は 7.9 %，FRE_{45} は 22.8 % と他の実験より小さな値を示した．また MR_{total} については MR_{12} の寄与が大きく，73.3 % と他の実験より大きな値を示した（Table 2）．

粒径 200 nm の CL を用いた Exp .4 では，Phase 1–2 の CL の流出量は Exp. 1，2 よりも僅かに小さくなっており（MR_{12} が 1.8 %），Phase 3 の CL の流出量が Exp. 1，2 より大きくなっていた（MR_3 が 9.1 %）（Table 2）．Phase 1 において多く沈着した分 Phase 3 の脱離量が増えたことが考えられる．一方 Phase 4 においては，CEC

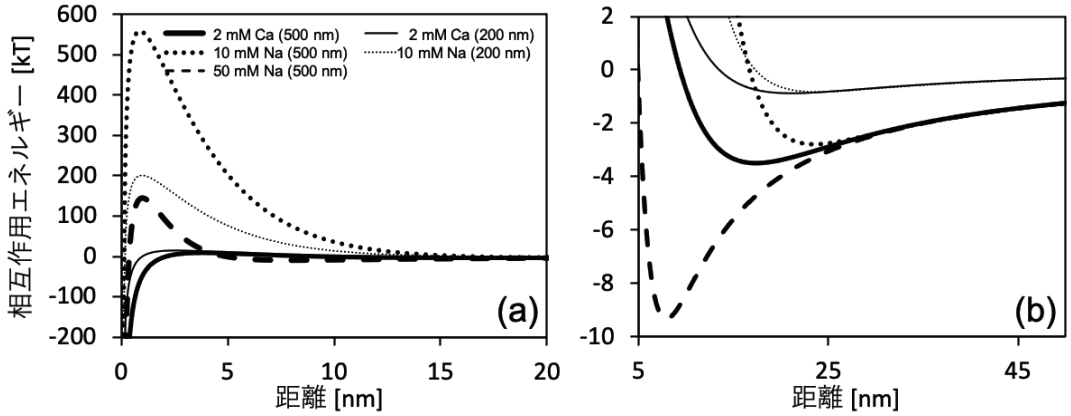


Fig. 4 間隙水の化学性に応じた CL と豊浦砂表面間距離と DLVO 相互作用エネルギーの関係 （a） 0–20 nm，（b） 5–50 nm.
Relationship between distance between CL and Toyoura sand surface and DLVO interaction energy with variable pore water chemistry at the distance for (a) 0–20 nm and (b) 5–50 nm.

Table 3 各溶液条件におけるエネルギー障壁の値，二次極小の値と距離，及び二次極小への粒子の沈着確率.
The value of the energy barrier, the value and location of the secondary minima, and the probability of particle deposition to the secondary minima for each solution condition.

		Φ_{max} [kT]	Φ_{sec}		α_{sec}
			深さ [kT]	距離 [nm]	
500 nm	2 mM $CaCl_2$	9.07	−3.51	17,4	0.93
	10 mM NaCl	559.46	−2.79	23.5	0.87
	50 mM NaCl	144.84	−9.34	7.9	1.00
200 nm	2 mM $CaCl_2$	15.13	−0.88	21.1	0.38
	10 mM NaCl	201.58	−0.82	23.8	0.35

の 12.1 % の Ca^{2+} の流出が確認されたものの CL は豊浦砂表面に沈着したままであった（Fig. 3（c）及び Table 2）.

3.4 DLVO 相互作用エネルギー

Fig. 4 は Phase 1，2 を想定した Ca 水溶液と Phase 4 を想定した Na 水溶液下におけるコロイド粒子と豊浦砂表面との相互作用エネルギーを示す．ただし，50 mol m^{-3}NaCl 水溶液条件では，豊浦砂のゼータ電位測定において安定した結果が得られなかったため，15 mol m^{-3}NaCl 水溶液条件の測定結果を利用した．Fig. 4（a）から，各条件で一次極小及びエネルギー障壁の存在が確認できる．エネルギー障壁の高さは，Na 水溶液条件の方が Ca 水溶液より 10 倍以上大きな値を示した（Table 3）．この結果は Fig. 1 に示すように，Ca^{2+} の存在下より Na^{+} の存在下で豊浦砂及び CL 表面のゼータ電位の絶対値が大きく，コロイド粒子と豊浦砂表面間における斥力が大きくなったことに起因する．

Fig. 4（b）に示すように，各水溶液条件において二次極小が存在することが確認できた．Shen et al.（2007）によれば，エネルギー障壁の高さ（Φ_{max}）と二次極小の深さ（$|\Phi_{sec}|$）の差（$\Delta\Phi = \Phi_{max} + |\Phi_{sec}|$）が 10 kT より大きい場合，コロイド粒子は一次極小領域に沈着できないとしている．Table 3 より，Exp. 1 の Phase 1 で，500 nm の CL が 2 mol m^{-3} の Ca 水溶液中で豊浦砂表面に接近するとき，$\Delta\Phi = 5.56$ kT < 10 kT であることから，CL は豊浦砂表面の一次極小領域に沈着できたと考えられる．またこの時 α_{sec} の値も 0.93 と大きく，二次極小領域においても CL は捕捉されていることが示唆される．Phase 4 では Φ_{max} が非常に大きな値を示した一方で，二次極小は Ca 水溶液条件と同等の深さを保持しており，α_{sec} の値も 0.87 と高かった．したがって Phase 4 で，豊浦砂表面において Ca^{2+} と Na^{+} との陽イオン交換反応が生じた際 CL は二次極小領域に沈着していたことが考えられた．Exp. 3 の Phase 4 において 50 mol m^{-3} の NaCl 水溶液を用いて実験を行った際も，$\Phi_{sec} = -9.34$ kT と二次極小の存在がみられ，CL は豊浦砂表面に沈着できたと考えられる．

以上のように DLVO 理論から，Na 水溶液通水時（Ca^{2+} と Na^{+} の陽イオン交換反応時）に，二次極小下での CL の沈着が考えられた．一方で，Na 水溶液通水（Phase 4）後，純水通水時（Phase 5）に再度 CL が流出する点や，一連の通水（Phase 3–5）でも全ての CL が流出しない点

については，DLVO 理論では説明が困難であり今後の検討課題である．

粒径 200 nm の CL を用いた場合（Exp. 4），500 nm の CL を用いた場合と比較して Ca 水溶液条件，Na 水溶液条件ともに二次極小の深さが浅くなった（Table 3）．これは式（4）に示したように，分子間力 U_{vDW} が半径 a の減少に伴って小さくなったことによる影響であると考えられる．Shen et al.（2007）は，コロイド粒子の粒径が小さいほど α_{sec} の値が小さくなるという結果を報告しており，本研究の結果と一致する．また，ナノサイズの粒子は，マイクロサイズの粒子に比べてコロイド粒子と充填粒子表面間との相互作用エネルギーでみられる一次極小域に沈着しやすく，間隙水の流体力学的作用や化学的な変化の影響を受けにくいという報告がある（Petosa et al., 2010; Wang et al., 2019）．今回の実験条件では陽イオン交換反応に伴った CL の脱離は確認できなかったものの，より小さな粒径のコロイド粒子を用いた実験では，コロイド粒子が脱離する可能性が示唆された．

4. おわりに

本研究では陽イオン交換反応時の多孔質体中のコロイド粒子の輸送特性を明らかにすることを目的とし室内カラム実験を行った．その結果，本実験条件では豊浦砂表面における Ca^{2+} から Na^{+} への陽イオン交換反応に伴った CL の流出は確認できなかった．本実験条件の範囲内では，豊浦砂表面における Ca^{2+} と Na^{+} の陽イオン交換反応進行中，陽イオン濃度やコロイド粒子の粒径によらず CL は豊浦砂表面に沈着することがわかった．一方，カラムに純水を通水した場合，間隙水の IS 減少に伴い CL の流出が確認できた．DLVO 理論に基づく相互作用エネルギーから，間隙水が Ca 水溶液系の時，豊浦砂表面において CL は一次極小及び二次極小に沈着していることが示唆された．また，その後 Na 水溶液を通水した場合（陽イオン交換反応時）でも，CL は二次極小に沈着していることが考えられた．以上の傾向は，陽イオン交換量が増加した場合や，CL の粒径が小さい場合でも同様にみられた．しかし，Na 水溶液系での二次極小の深さはコロイド粒径が小さいほど浅かった．今後，原子間力顕微鏡（AFM）を活用したコロイド粒子と充填粒子表面間との相互作用力の測定や，マイクロ流路を用いた CL 挙動の直接観察から，通水溶液の化学的条件の変化が CL の沈着 · 脱離挙動に与える影響についてさらなる実験的研究が必要と考えられる．

謝辞

本研究は文科省卓越研究員事業，JSPS 科学研究費補助金（18H01530）の補助を受けました．ここに記してお礼申し上げます．

引用文献

青木一男, 嘉門雅史 (1986): 地下水の塩水化に伴う吸脱着現象について. 土木学会論文集, 370: 133–141.

足立泰久, 岩田進午 編著 (2003): 土のコロイド現象 — 土 · 水環境の物理化学と工学的基礎, pp. 15–60. 学会出版センター, 東京.

Atekwana, E.A. and Richardson, D.S. (2004): Geochemical and isotopic evidence of a groundwater source in the Corral Canyonmeadow complex, central Nevada, USA. Hydrological Processes, 18, 2801–2815.

Bradford, S.A. and Bettahar, M. (2006): Concentration dependent transport of colloids in saturated porous media. Journal of Contaminant Hydrology, 82(1–2): 99–117.

Bradford, S.A. and Kim, H. (2010): Implications of cation exchange on clay release and colloid-facilitated transport in porous media. Journal of Environmental Quality, 39: 2040–2049.

Bradford, S.A., Torkzaban, S., Kim, H. and Šimůnek, J. (2012): Modeling colloid and microorganism transport and release with trasients in solution ionic strength. Water Resources Research, 48: W09509.

Derjaguin, B.V. and Landau, L. (1941): Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, Acta Physicochim. URSS, 14, 633–662.

藤縄克之 (2010): 環境地下水学. 共立出版, 東京.

Gil-Díaz, M., Diez-Pascual, S., González, A., Alonso, J., Rodríguez-Valdés, E., Gallego, J.R. and Lobo, M.C. (2016): A nanoremediation strategy for recovery of an As-polluted soil. Chemosphere, 149: 137–145.

Gregory. J (1981): Approximate expressions for retarded van der Waals interaction. Journal of Colloid and Interface Science, 83(1): 138–145.

Harvey, R.W. and Garabedian, S.P. (1991): Use of colloid filtration theory in modeling movement of bacteria through contaminated sandy aquifer. Environmental Science and Technology, 25(1): 178–185.

He, J., Wang, D., Zhang, W. and Zhou, D. (2019): Deposition and release of carboxylated graphene in saturated porous media: Effect of transient solution chemistry. Chemosphere, 235: 643–650.

Hogg, R.I., Healy, T.W. and Fuerstenau, D.W. (1966): Mutual coagulation of colloidal dispersions, Trans. Faraday Soc., 62: 1638–1651.

Jiang, Y., Zhang, X., Yin, X., Sun, H. and Wang, N. (2018): Graphene oxide-facilitated transport of Pb^{2+} and Cd^{2+} in saturated porous media. Science of the Total Environment, 631–632: 369–376.

Karn, B., Kuiken, T. and Otto, M. (2009): Nanotechnology and in situ remediation: A review of benefits and potential risks. Environmental Health Perspectives, 117(12): 1823–1831.

Ling, X., Yang, Z., Liu, Y. and Lu, G. (2021): Transport of nanoparticles in porous media and its effects on the co-existing pollutants. Environmental Pollution, 283: 117098.

Litton, G.M. and Olson T.M. (1993): Colloid deposition rates on silica bed media and artifacts related to collector surface preparation methods. Environmental Science and Technology, 27(1): 185–193.

Liu, F., Xu, B., He, Y., Brookes, P., Tang, C. and Xu, J. (2018): Differences in transport behavior of natural soil colloids of contrasting sizes from nanometer to micron and the environmental implications. Science of the Total Environment, 634: 802–810.

Liu, F., Xu, B., He, Y., Brookes, P. and Xu, J. (2019): Co-transport of phenanthrene and pentachlorophenol by natural soil nanoparticles through saturated sand columns. Environmental Pollution, 249: 406–413.

Masliyah, J.H. and Bhattacharjee, S. (2006): Electrokinetic and colloid transport phenomena, p. 406. John Wiley & Sons, Inc.

McCarthy, J.M. and Zachara, J.M. (1989): Subsurface transport of contaminants. Environmental Science and Technology, 23(5): 496–502.

Petosa, A.R., Jaisi, D.P., Quevedo, I.R., Elimelech, M. and Tufenkji, N. (2010): Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions. Environmental Science and Technology, 44(17): 6532–6549.

Prieve D.C. and Russel, W.B. (1988): Simplified predictions of Hamaker constants from Lifshitz theory. Jornal of Colloid Interface Science, 125: 1–13.

Roy, S.B. and Dzombak, D.A. (1996): Na^{+}– Ca^{2+} exchange effects in the detachment of latex colloids deposited in glass bead porous media. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 119: 133–139.

Shen, C., Li, B., Huang, Y. and Jin, Y. (2007): Kinetics of coupled primary- and secondary-minimum deposition of colloids under unfavorable chemical conditions. Environmental Science and Technology, 41(20): 6976–6982.

Shen, C., Lazouskaya, V., Jin, Y., Li, B., Ma, Z., Zheng, W. and Huang, Y. (2012): Coupled factors influencing detachment of nano- and micro-sized particles from primary minima. Journal of Contaminant Hydrology, 134: 1–11.

白鳥克哉, 山下祐司, 足立泰久 (2008): 表面付着物の除去による豊浦砂の表面荷電特性と豊浦砂充填カラムのカオリナイト粒子捕捉率の変化. 農業農村工学会論文集, 255: 9–14.

Torkzaban, S. and Bradford, S.A. (2016): Critical role of surface roughness on colloid retention and release in porous media. Water Research, 88: 274–284.

Torkzaban, S., Bradford, S.A., Wan, J., Tokunaga, T. and Masoudih, A. (2013): Release of quantum dot nanoparticles in porous media: Role of cation exchange and aging time. Environmental Science and Technology, 2013(47): 11528–11536.

Torkzaban, S., Bradford, S.A., Vanderzalm, J., Patterson, B., Harris, B. and Prommer, H. (2015): Colloid release and clogging in porous media: Effects of solution ionic strength and flow velocity. Journal of Contaminant Hydrology, 181: 161–171.

Tufenkji, N. and Elimelech, M. (2004): Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. Environmental Science and Technology, 38(2): 529–536.

Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.Th.G. (1948): Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam.

Wang, H., Zhang, W., Zeng, S., Shen, C., Jin, C. and Huang, Y. (2019): Interactions between nanoparticles and fractal surfaces. Water Research, 151: 296–309.

Yin, X., Jiang, Y., Tan, Y., Meng, X., Sun, H. and Wang, N. (2019): Co-transport of graphene oxide and heavy metal ions in surface-modified porous media. Chemosphere, 218: 1–13.

Wu, X., Lyu, X., Li, Z., Gao, B., Zeng, X., Wu, J. and Sun, Y. (2020): Transport of polystyrene nanoplastics in natural soils: Effect of soil properties, ionic strength and cation type. Science of the Total Environment, 707: 136065.

Zhou, D.M., Wang, D.J., Cang, L., Hao, Z. and Chu, L.Y. (2011): Transport and re-entrainment of soil colloids in saturated packed column: Effects of pH and ionic strength. Journal of Soils and Sediments, 11: 491–503.

Zhou, D.D., Jiang, X.H., Lu, Y., Fan, W., Huo, M.X. and Crittenden, J.C. (2016): Cotransport of graphene oxide and Cu(II) through saturated porous media. Science of the Total Environment, 550: 717–726.

要　　旨

コロイド粒子は汚染物質の輸送担体として働くことが知られており，土壌中のコロイド粒子の輸送特性を理解することは重要である．本研究では，多孔質体内の Ca^{2+} と Na^{+} との陽イオン交換反応がコロイド粒子の輸送挙動に与える影響を明らかにすることを目的とした．模擬多孔質媒体として豊浦砂を，モデルコロイド粒子にカルボキシルラテックス粒子を用いて一次元カラム通水実験を行った．その結果，陽イオン交換量やコロイド粒子の粒径によらず，陽イオン交換反応進行中の沈着コロイド粒子の脱離・流出は見られなかった．沈着していたコロイド粒子は，陽イオン交換終了後，間隙水のイオン強度が低下すると脱離した．DLVO 理論に基づく相互作用エネルギーの計算の結果，二次極小領域の存在が，陽イオン交換反応時におけるコロイド沈着に寄与することが示唆された．

キーワード：コロイド輸送，飽和多孔質媒体，陽イオン交換，DLVO 理論