

限外ろ過法によるコロイドの分析に関する検討 (コロイド特性把握の研究-その 3)

金井 豊^{1,*}

Yutaka Kanai (2011) Study on the analysis of colloidal materials by ultrafiltration method (Study on elucidation and characterization of colloid (part 3)). *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 62 (9/10), p. 371-388, 14 figs, 1 table.

Abstract: As a part of the studies on elucidation and characterization of colloid, a study on the concentration / separation technique by use of ultrafiltration is conducted and its applicability / validity is discussed using the model experiment – simulations. Although the cross-flow-filtration (CFF) method can concentrate the particles in water, the quantification using only concentration factor is not enough. The time-series sampling and analysis are required for the particles ($0 < \text{retention coefficient } (R_c) < 1$) whose diameter are near the pore size of the filter, because their separation is inadequate. The model experiment – numerical simulation results suggest that the quality of particle separation depends on the ratio of particles with $0 < R_c < 1$ in case of the mixture of various sizes. For the critical quantification of colloidal materials, the time-series analysis is necessary. However from the view point of simple and rapid technique, the separation at appropriate concentration factor provides a safer evaluation for the geological disposal of radioactive waste although it gives an overestimation of larger particles.

Keywords: ultrafiltration, cross flow filtration, colloid, simulation

要 旨

環境中におけるコロイドの特性把握の研究の一環として、限外ろ過法による試料の濃縮・分離に関してモデル実験—シミュレーション計算によりその手法の適用性・妥当性を検討した。クロスフローろ過法 (CFF) では、溶存粒子の濃縮が可能であるが、粒子濃度の定量においては、濃縮係数の補正だけでは不十分であり、フィルターの孔径に近い粒子 (保持係数 R_c が $0 < R_c < 1$ のもの) では十分な分離が困難であるため、時系列に沿った濃度変化から粒子濃度が求められる。モデル実験計算の結果では、ある成分のいろいろな粒径の混合した試料を分離する際には、 $0 < R_c < 1$ に該当する粒子の割合によって粒径分離の良否が決まることが明らかとなった。厳密な定量には時系列解析が必要であるが、簡便・迅速さから見た場合には適度な濃縮係数での分離でも粒径の大きなコロイド粒子の過大評価とはなるものの、地層処分においてより安全側に評価できる。

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における安全性の評価は、人工バリアから溶出した放射性核種が地下水に

伴って移行するという地下水シナリオや、人間の侵入や地殻変動等によって廃棄物と人間との物理的距離が接近するという接近シナリオ等の評価シナリオによって検討されている (核燃料サイクル開発機構, 1999)。この地下水シナリオでは、近年環境汚染や土壌・農学関係での研究 (McCarthy and Zachara, 1989; Mills *et al.*, 1991; Ryan and Elimelech, 1996; 足立・岩田, 2003 など) でも重要視されているコロイド粒子に注目が集まっており、物質移行作用に与える影響がこれまで考えられていた以上に大きいことが指摘され (Buddermeier and Hunt, 1988; Penrose *et al.*, 1990; Grindrod, 1993; Kersting *et al.*, 1999)、コロイド粒子の核種移行に及ぼす影響が検討課題となっている (例えば, Miller *et al.*, 2000)。このため、著者らは環境水等におけるコロイド研究に関するレビューを行い、天然のコロイドを検討することの重要性を唱えてきた (金井・鈴木, 2007; 金井ほか, 2007)。また、著者らの研究グループでは実際の野外におけるコロイドの種々の検討結果を報告してきた (上岡, 2006; 須甲, 2007; 金井・上岡, 2007; 尾山ほか, 2009)。

¹ 地質情報研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Institute of Geology and Geoinformation)

* Corresponding author: Y.KANAI, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. E-mail: y.kanai@aist.go.jp

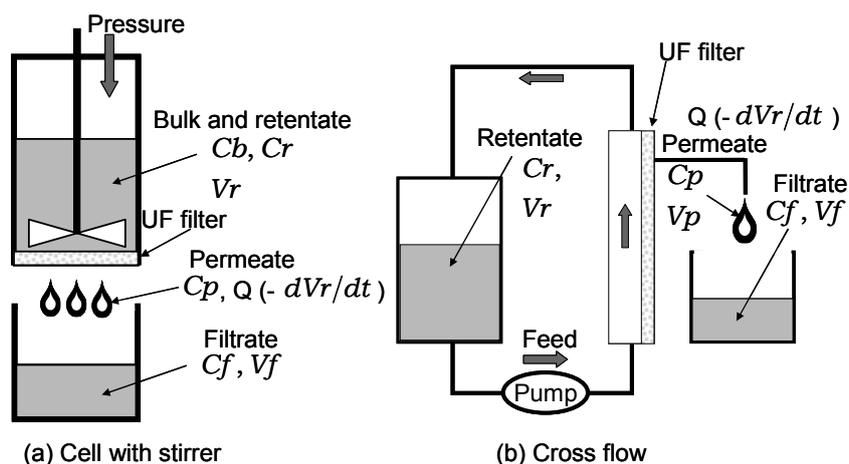
これまでに報告されてきたコロイド粒子の濃度に関しては、海外ではカナダの湧泉における粘土および有機物あるいは炭酸塩を含む鉄酸化物のコロイド粒子（コロイド分画サイズは10–450 nm）の濃度が0.34 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (Vilks *et al.*, 1991), またスウェーデンの花崗岩地域のボーリング孔から得た粘土と石英から構成されるコロイド粒子（50–450 nm）が0.35 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度であったという報告 (Laaksoharji, 1990) がある一方で、フランスの花崗岩地域における地下水中のシリカあるいは有機物から構成されるコロイド粒子濃度（100–1,000 nm）は100 ng/ml (0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 以下 (Billon *et al.*, 1991), 同様にスペインにおける花崗岩サイトでも、100 ng/ml 以下 (Dearlove *et al.*, 1990; Gomez *et al.*, 1992) と報告されており、天然でのコロイド粒子の濃度幅は広い。国内では東濃地域の堆積岩中の地下水について1–1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の報告 (核燃料サイクル開発機構, 1999) があるのみで、我が国での現状はほとんど把握されていない。このため、コロイド粒子濃度に関する現状把握が必須であるが、これまでの報告例からコロイド粒子は低濃度であることも推定され、その影響評価が定まっていなかった現在においては、低濃度でも正確に把握することが必要である。

環境中の低濃度コロイド粒子の採取・定量分析においては、その目的によって種々の観察法・分離法等があり (金井ほか, 2007), コロイドの特性把握のためにはその総量, 粒径分布, 化学・鉱物組成, などが重要な検討項目になると考えられる。これらの項目に適度に適合しかつ簡便な分析手法として、分離を伴うろ過法は有効な手法である。しかし、コロイドを溶液として分析するか、

分離した固体粒子として分析するかで、分析手法の重点の置きどころが異なってくる。コロイド粒子に対するろ過法には、精密ろ過 (Microfiltration; MF) と限外ろ過 (Ultrafiltration; UF) とを組み合わせて利用することが多い。精密ろ過 (MF) と限外ろ過 (UF) との違いは、主にそのフィルターの目の大きさの大小にある。前者は比較的大きな粒子をフィルター上に捕捉するが、更に小さな粒子を捕捉するには後者による。また、後者の限外ろ過装置には、バッチ式攪拌型装置と、更に大量の試料 (例えば、10–1,000 l) の濃縮処理を兼ねて行えるクロスフローろ過 (CFF: cross-flow-filtration), 別名タンジェンシャルフローろ過 (TFF: tangential-flow-filtration) 装置がある (第1図)。これは試料水を分離膜と平行に循環させ、フィルター孔径よりも小さな粒径フラクションを透過させて分離し、粒径の大きな粒子を残液に濃縮するものである。

著者らは、放射性廃棄物の地層処分に絡んで環境水中におけるコロイド粒子の挙動に関心を持って研究を進めており、無機物・有機物など多様に存在するコロイドの特性把握のためにはその分析法の検討と確立が急務と考え、コロイド粒子のろ過分離操作に用いるフィルターにおける吸着性を検討・報告してきた (金井・上岡, 2007; 金井・立花, 2008)。更に金井ほか (2010) では、フィールドにおける地層水中のウランとコロイドに関する検討結果を報告したが、少量試料の分析のために正確な見積もりが困難であった。このため、大量試料を用いたCFF限外ろ過法による濃縮処理を一つの課題として提案した (金井ほか, 2010)。

CFF限外ろ過においては幾つか問題点や注意点が指



第1図 限外ろ過手法の模式図。

図中で C_b , C_r , C_p , C_f はバルク, 保持溶液, 透過水, ろ液における濃度を, V_r , V_p , V_f は保持溶液, 透過水, ろ液の容量を, Q はろ過流速を表す。

Fig.1 Two schemes of ultrafiltration technique.

Abbreviations in the figure mean the concentrations in bulk (C_b), retentate (C_r), permeate (C_p), filtrate (C_f), the volumes of retantate (V_r), permeate (V_p), filtrate (V_f) and the filtration velocity (Q).

摘されており（例えば, Buessler *et al.*, 1995）, 実際の使用においては検討が必要である. 本報告では, 同じくコロイド特性把握の研究の一環として, 環境水中におけるコロイド粒子の存在量を把握するために必要な限外ろ過による濃縮法・分析法について, これらの諸問題点をモデル実験計算により検討・議論した結果を報告する.

2. ろ過法によるコロイド分析

2.1 コロイドろ過法

コロイドとは溶液中における物質の存在形態の1つを意味し, 真溶液ではない. コロイド粒子の分類定義に従えば, 粒子1個に含まれる原子の数が 10^3 – 10^9 個の物質がコロイドと定義され, 10^9 個以上が粗大粒子, 1 – 10^3 個が分子やイオンと分類される（日本化学会, 2002）. しかし, 原子の数を数えることは現実的ではなく, コロイドを扱う実際の現場ではコロイドの定義としては粒子の大きさなどの操作に基づいた定義が便利である. 通常は下限として約1 nmか分子量1 kDa（Da: ダルトン, 分子の質量の単位）とし, 最大で1 μm が用いられている. 例えば, 0.2–1 μm の孔径フィルターで予備的なろ過を行った後に, 攪拌式やクロスフローろ過等の限外ろ過を行って水中のコロイド粒子を捕捉する. 環境水におけるコロイド粒子の分離には, キレート樹脂を使用した研究例（Batley and Florence, 1976）もあるが, 現在ではフィルターを活用（例えば, Sholkovitz *et al.*, 1978; Laxen and Harrison, 1981）するのが主流である.

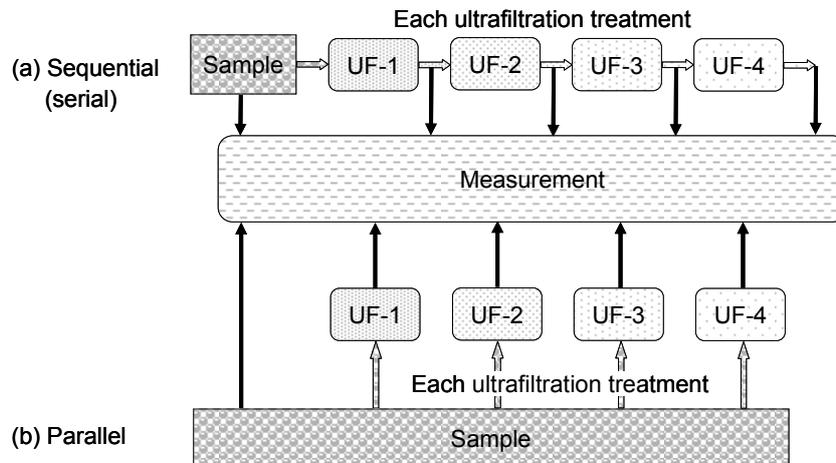
初めにも述べたように, 限外ろ過を行う際の装置には, 攪拌型とクロスフロー型がある（第1図）. それぞれの主たる目的は, 前者はMFろ過と同様にフィルターの孔径よりも大きな粒子を加圧して除くことであり, 一方, 後者では孔径よりも小さな粒子をろ過して大きな粒

子を濃縮していくことである. これらの操作で粒径別に分ける方法には, シーケンシャル（カスケード, シリアル）方式とパラレル方式がある（第2図）. コロイドの凝集は数時間の保存で起こることがあるので, それを減らすためにはシーケンシャル方式が好ましい（Buffle *et al.*, 1992）. 一方で, ろ液の連続的操作の不要な同時並行のパラレル方式が好ましい（Logan and Jiang, 1990）と, 一長一短がある. どちらもろ液の濃度差からフラクション量を計算するが, ろ過の再現性はせいぜい5–10%であるために, 操作の連続で誤差が蓄積されて増える前者の場合には, あまり多くの多段操作は避けるべきである. 従って, 実際のろ過操作においてどちらの方式を用いるかの選択には, 分析に使用できる試料の液量, フラクション分けする段数などの条件が, 手順を決める一つの要因になると考えられる.

一方, ろ過すべきコロイド粒子が低濃度であったり, 組成把握のために固体としてコロイド粒子を得たい場合には, 濃縮操作と分離操作を必要とする. この際に使用されるのが, 主としてクロスフローろ過である（第1図）. これらMF, UFフィルター分離操作の利点・欠点について, 第1表にまとめて示した.

2.2 フィルター

分離する際に使用するフィルターも重要なので, ここで簡単に触れておく. フィルターの種類には, 表面に粒子を捕捉する「スクリーンフィルター」とフィルターの厚みでろ過することでその内部でも捕捉させる「デプスフィルター」があるが, コロイドに対応する物としては, スクリーンフィルターが主流である. サブミクロンサイズでは篩タイプのポリカーボネートフィルターがスクリーンフィルターの代表的な形状をしている（Buffle *et*



第2図 ろ過法における粒径別定量法の概念図. 各測定データの差が, その間の粒径粒子濃度となる.

Fig.2 Concept of quantification of size-segregated particles in filtration schemes. Difference of concentrations between adjacent measurements is estimated to be particle concentration between them.

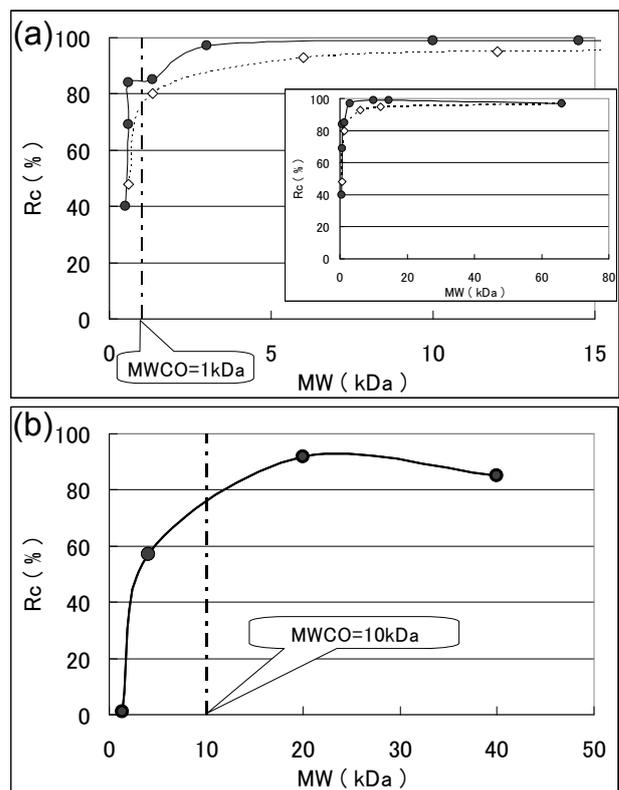
第1表 様々なろ過法の利点と欠点.

Table 1 Advantage and disadvantage of various filtration methods.

	Microfiltration	Ultrafiltration (cell type)	Ultrafiltration (CFF type)
advantage	capture on the filter	capture on the filter	treatment of large volume
	large flow rate		concentration of particles
disadvantage	adsorption on filter		not simple separation
	concentration polarization at the surface of filter	concentration change of the permeate solution	
	surface coagulation	use with large pressure	
	clogging	small flow rate	
	decrease of flow rate and increase of pressure with time	interaction with electric charge	
		hydration effect	
adsorption on pores			

al., 1992; 日本ミリポア, 1996). しかし, 厳密に両者を区別できる物ではなく, 更に細粒では別のタイプのデプスフィルター的なフィルターが適用されることもある. ポリサルフォンフィルターは表面 1-10 μm 程度の厚みのポリカーボネートメンブラン類似構造を有し, 内部はデプスフィルターに類似する構造をしている. 良く使用されるメンブランフィルターはスクリーンフィルターであるが(日本ミリポア, 1996), ある種のデプスフィルターでもありメンブランの中にも粒子を捉えるという (Buffle et al., 1992). 一方, ヌクレオポアフィルターはスクリーンフィルターに近く, ミリポアフィルターに比べると吸着の表面積が小さいが目詰まりしやすいという欠点を有している (Laxen and Harrison, 1981).

フィルターの理想としては, 平均孔径が明らかでその分布の幅が狭いこと, 個体差の少ないこと, 汚染・吸着等で溶液の組成を変えないこと, 酸化還元の変化がないこと, 等が要求される. しかし, 実際にこれらの条件を全て満たすような物はないのが実情である. 例えば, 分離膜の分画分子量 (分子量カットオフ) MWCO は, 球形分子の約 90 % を除去する孔径サイズとしてメーカーから提供されており, 実際には約 20 % 程度の小さいサイズ及び大きいサイズの孔径が分布している (Guo and Santschi, 2007). このため, 公称分画分子量よりもわずかに大きい分子量の分子の一部はフィルターを通過し, また, わずかに小さい分子量の分子の一部はフィルターを通過しないで, 保持水に残っている場合がある. 分画分子量が 1 kDa および 10 kDa のフィルターにおける, 様々な大きさの粒子の保持係数 R_c (詳細は後述) の関係を第3図に示した. このような曖昧さがフィルターにあることを理解しておかなければならない. この図で, MWCO よりもはるかに大きな粒子で保持係数が 100 %

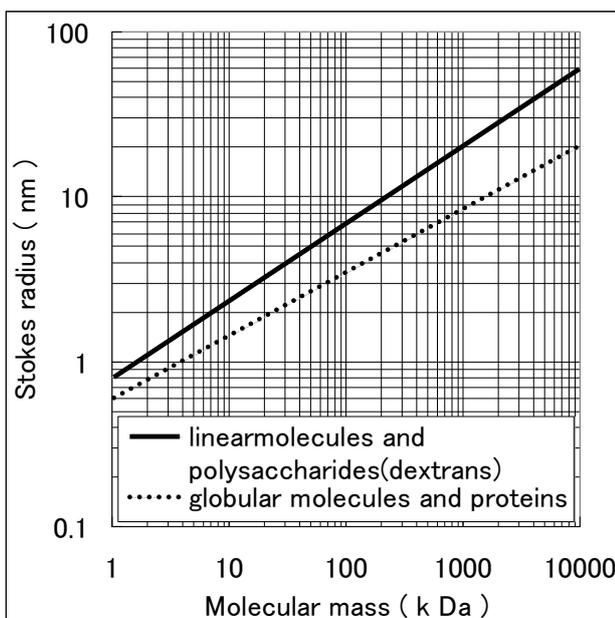


第3図 分画分子量が (a) 1 kDa (●: Guo and Santschi (2007), ○: Guo and Santschi (1996)) と (b) 10 kDa (●: Guo and Santschi (2007)) のフィルターにおける様々な粒径粒子の保持係数 (R_c).

Fig.3 Retention coefficient (R_c) of various size of particles for filters of molecular weight cut off (a) 1 kDa (●: Guo and Santschi (2007), ○: Guo and Santschi (1996)) and (b) 10 kDa (●: Guo and Santschi (2007)).

になっていないのは、吸着による損失のためと考えられる。

粒子の大きさを把握するためには、分子の形状や分子量と孔径との関係が重要となる。公称分画分子量 1 kDa は約 1.3 nm の孔径に、10 kDa は 2.9 nm の孔径に該当するという (Guo and Santschi, 2007)。製造業者によって対応する孔径は異なり、10 kDa, 20 kDa, 50 kDa, 200 kDa はおおよそ 6.3 nm, 10 nm, 50 nm, 100 nm にそれぞれ対応するともいう (アドバンテック, 私信)。デキストラン (Dextran) の様な長い分子やタンパク質のような球形に近い分子とではストークス半径が異なるため (第 4 図), 分子の大きさの扱い方やろ過サイズ概念が異なることに注意をする必要がある。製造業者が提供する新品のカートリッジでも個体毎に異なる平均孔径分布をしていたり、繰り返し使用によって平均孔径が変化する可能性がある。このため、コロイド粒子のサンプリングの前に限外ろ過膜の孔径の較正は不可欠と考えられている。この較正には、0.49 kDa のローダミン (Rhodamine), 0.595 kDa のラフィノーゼ (Raffinose), 1.33 kDa のビタミン B₁₂ (Vitamin B₁₂), 6 kDa のインシュリン (Insulin), 3, 4, 10, 20, 40 kDa 等の各種デキストラン等が良く使用される (Kilduff and Weber, 1992; Guo *et al.*, 2000; Dai *et al.*, 1998; Larsson *et al.*, 2002; Liu and Lead, 2006; Wilding *et al.*, 2004)。また、3 nm から 100 μ m のラテックスビーズも標準ビーズとして使用されている (Barth *et al.*, 1987)。



第 4 図 分子量とストークス半径の関係 (日本ミリポア, 1996)。

Fig.4 Relationship between molecular mass and Stokes radius (Nihon Millipore, 1996).

2.3 ろ過による定量法

コロイド粒子の総量把握のためには、ろ過操作でどのように粒子状物質を定量するかである。通常のマクロなろ過の場合には、ろ液の組成は最初と最後では変化なく一定と考えられ、シークエンシャル方式、パラレル方式のどちらでも、そのろ液の一部を分析して、その差からフィルターの分画サイズの間にある粒子量ということで評価できる (第 2 図)。しかし、限外ろ過法の場合には CFF 限外ろ過法のように粒子の大きさがコロイド程度に小さくなってくると、フィルター表面近くでは分極作用によってバルクよりも濃縮され、また保持水での濃度が高まってくるために、透過水の濃度もろ過の進行と共に増加していくことが報告されている。従って、限外ろ過の場合には従来とは異なる定量法をとらなければならない。

ここで、ろ過のプロセスを検討するために使用される用語についてまとめておく。注目する化学種の保持水 (retentate: 容量 V_r , 初期容量 V_{r0}) 中の濃度 C_r (初期濃度 C_{r0})、透過水 (permeate: 容量 V_p) 中の濃度 C_p , ろ液 (filtrate: 容量 V_f) 中の濃度を C_f とすると、関係するパラメータは以下のように定義される。なお、濃縮係数 (concentration factor; CF) は定数ではなく、ろ過の進行に伴って増加する値であり、保持係数 (retention coefficient; R_c ; 捕捉係数, 阻止 (除去) 係数 (rejection coefficient) ともいう) と透過係数 (permeation coefficient; P_c) は対象とする粒子とフィルターによって決まる定数である。

$$\text{濃縮係数 } CF = V_{r0}/V_r = V_{r0}/(V_{r0}-V_f) \quad \text{——式(1)}$$

$$\text{保持係数 } R_c = 1-(C_p/C_r) = 1-P_c \quad \text{——式(2)}$$

$$\text{透過係数 } P_c = C_p/C_r = 1-R_c \quad \text{——式(3)}$$

さて、CFF システムで分離された注目するコロイド粒子の原溶液における濃度 ($[X]_{\text{coll}}$) は、

$$[X]_{\text{coll}} = (C_r - C_p) / CF \quad \text{——式(4)}$$

で計算されることがあるが (Busseler *et al.*, 1996), これは保持水と透過水にコロイド粒子が完全に分離・ろ過されたと仮定して、濃縮の補正を行っているのみである。

しかし、粒子の大きさがコロイド程度に小さくなってくると、フィルター表面近くでの分極作用による濃縮や保持水の濃縮のために、透過水の濃度もろ過の進行と共に増加していくことが報告されている。従って、式 (4) では実際のフィルター表面近くで濃度勾配ができる分極作用による濃縮・濃度変化を十分に補正していないため、正確な濃度とはいえず、正しい評価法が必須である。

再現性のある分離を行うためには、分離膜を介しての溶質のフラックスが一定に保たれることが重要で、定量的な解析のためには濃度分極の補正が必要である (Nakano and Kimura, 1981)。これまで数学的なモデル

が幾つか検討された。保持係数 R_c を式 (2) で示したが、実際の膜の表面濃度 (C_m) は濃度分極のためにバルクの濃度 (C_b) よりも常に高く、真の保持係数 R_c は

$$R_c = (C_m - C_p) / C_m \quad \text{——式(5)}$$

であるが、 C_m は測定不可能なため、見かけの保持係数 R_{obs} が、

$$R_{obs} = (C_b - C_p) / C_b = 1 - C_p / C_b \quad \text{——式(6)}$$

として便宜上定義されている (Nakano and Kimura, 1981)。更に、溶質の濃度やイオン強度などの影響による濃度分極によって、ろ過解析におけるコロイドの挙動が変わることとなり、保持係数に関する統一的な理解が必要である。バルク濃度 (C_b) を保持溶液濃度 (C_r) と同じとすれば、式 (6) と式 (3) とは同一となる。

バッチ式ろ過においても C_r と C_p はろ過の進行と共に変化していく。操作の最初と最終段階での保持溶液の体積を V_{r0} , V_r とし、始めのバルクの濃度を C_{r0} とすると、保持係数 (R_c) は

$$R_c = \ln(C_r / C_{r0}) / \ln(V_{r0} / V_r) \quad \text{——式(7)}$$

として求められる (Logan and Jiang, 1990)。しかし、任意のコロイド粒子の C_{r0} をこの式 (7) から求めるためには、 V_{r0} と V_r , C_r は実験で分かっても R_c が分からなければならない、実試料においては別の解析が必要である。

2.4 透過係数モデル

そこで、限外ろ過システムにおける透過係数 (permeation coefficient) P_c が一定と仮定する透過係数モデル (Logan and Jiang, 1990; Kilduff and Weber, 1992) をここで紹介する。このモデルでは、 Q を透過水の流速 ($-\frac{d(V_r)}{dt}$) とすると、ろ過システムの質量保存の一般微分方程式は次の式で表される。

$$\frac{d(V_r \cdot C_r)}{dt} = -Q \cdot C_p = -P_c \cdot C_r \cdot Q = P_c \cdot C_r \cdot \frac{d(V_r)}{dt} \quad \text{——式(8)}$$

この微分方程式を初期条件 $C_r = C_{r0}$ ($t=0$) を用いて解くと (詳細は Appendix A),

$$C_r = C_{r0} \cdot [V_{r0} / V_r]^{(1-P_c)} = C_{r0} \cdot [V_{r0} / (V_{r0} - V_f)]^{(1-P_c)} = C_{r0} \cdot [CF]^{(1-P_c)} \quad \text{——式(9)}$$

を得る。式 (9) に示した最初の等式の関係は、自然対数をとって式 (2) を考慮すると、先の式 (7) と同等である。

$$C_p = P_c \cdot C_r = P_c \cdot C_{r0} \cdot [CF]^{(1-P_c)} \quad \text{——式(10)}$$

$$\ln(C_p) = \ln(P_c \cdot C_{r0}) + (1-P_c) \cdot \ln(CF) \quad \text{——式(11)}$$

の関係式が導かれる。この式 (11) では、注目する化学種の透過水中の濃度 C_p の自然対数が濃縮係数 CF の自然対数に対して傾き $(1-P_c)$, 切片 $\ln(P_c \cdot C_{r0})$ を持つ直線関係であることを示している。

このように、時系列に沿った実験を行ってその時々濃縮係数 CF における C_p の濃度を調べ、式 (11) による両者のプロットの傾きから透過係数 P_c を、更に切片から C_{r0} を求めることができる (Wilding et al., 2004)。この操作結果は、「ある分画分子量サイズを有するフィルターに対する透過係数が P_c である粒子が、最初の試料中に C_{r0} の濃度で存在していた」ということを意味しており、そのフィルターでの透過係数が 0 でない大きさの粒子に対しては、その初期濃度の算出は可能である。この場合、使用されたフィルターの MWCO のサイズは保持係数 $R_c (=1-P_c)$ が 0.9 である粒径サイズとされるが (Guo and Santschi, 2007)、実際に分離される粒径サイズの一つの目安に過ぎないと考えられる。保持係数 $R_c (=1-P_c)$ が 1 でない成分はフィルターを透過するので、この場合の C_{r0} もいずれ透過する大きさの粒子成分である。従って、ある成分の全溶液中初期濃度 C_{total} から C_{r0} を差し引くことで、最初に存在したフィルターを透過できない粒径の (フィルターの孔径よりも大きい) コロイド粒子濃度が計算される (Guo et al., 2000)。

ろ過の保持溶液においては、高分子量分子の損失は小さいが、低分子量分子の透過はゆっくりと進むため、低分子量分子の残存の方が大きな問題とされる。液量の変化等のみから求めた保持コロイド濃度 (分画分子量よりも大きなコロイド粒子濃度) は、式 (4) から求めると低分子量分子が保持溶液中に残存しているために過大評価、低分子量の微細コロイド粒子 (透過水側のサイズの小さいコロイド粒子) は過小評価となる恐れがあるが (Guo et al., 2000)、時系列に沿った実験から式 (11) で算出する方法ではその危険性が少ない。実際、Logan and Jiang (1990) は、Biscayne Aquifer の地下水における分画分子量 5 kDa 以上の溶存有機物は、保持係数を考慮しないと 41% であるが、透過係数モデルでは 16% にすぎないことを報告している。

また、注目する化学種の最初と最後における質量保存の式は、

$$C_{r0} \cdot V_{r0} = C_r \cdot V_r + C_f \cdot V_f \quad \text{——式(12)}$$

であることから、ろ過された透過水の集まったろ液の最終濃度 C_f は、式 (12) に式 (9)・式 (1) の関係を利用すると、

$$C_f = C_{r0} \cdot ([CF] - [CF]^{1-P_c}) / ([CF] - 1) = C_{r0} \cdot ([CF] - [CF]^{R_c}) / ([CF] - 1) \quad \text{——式(13)}$$

と表され、透過水中濃度 C_p と同様、濃縮係数 CF と透過係数 P_c の関数となっていることが分かる。

2.5 最適分析条件

ここでは、分離分析を行う際に注意すべき点を検討する。まず、微量の物質を扱う際に留意すべき点として、汚染・損失の問題がある。このため、これらの実験においては、容器、チューブや接合部には元素の溶出の

少ないテフロン製の実験器具を使用するのが望ましいとされる。金井・立花 (2008) で指摘したように、フィルターとして使用する分離膜には様々な吸着特性や反応性を有しているため、目的に応じた選択と試験をすることが必要である (Buffle *et al.*, 1992)。また、ガラス製のフィルターアセンブリーではポリカーボネート製に比べ銅の損失がかなりある (Truitt and Weber, 1979)。カドミウムや鉛などの重金属イオンでも、ガラス製ではポリエチレンやポリプロピレン製よりもより多くの吸着が起こることが指摘されているので、重金属イオンが対象となる分析ではガラスの材質を避けた方が良い。アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属元素が他の重金属イオンの吸着を抑制したり (Nurnberg *et al.*, 1976; Salim and Cooksey, 1980)、ガラス器具を 0.1 M 硝酸カルシウム溶液で洗浄するという報告もあるが (Laxen and Harrison, 1981)、実際に即してガラス器具とフィルターを用いて実験を行ったところ未だ良い結果は得られておらず (金井, 未公表資料)、その点に関しては今後再検討を要する。

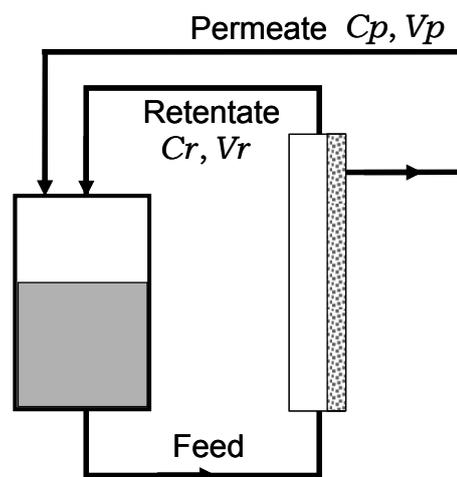
次に CFF 限外ろ過システムで分析を行う際に一番重要なことは、最適分析条件を見出すことである。これは個々の試料によって異なるであろうが、その指針を挙げてみる。Guo and Santschi (2007) は、(1) UF 膜の性能、(2) 濃縮係数 (CF)、クロスフロー比 (循環流速と透過流速との比) などの操作条件、(3) 化学種のマスバランス、回収率、が重要な基準として、以下の項目を提案している。

- (1) UF 膜の性能は、標準試料を用いて検査する。例えば、1 kDa のメンブランフィルターならば、分子量 MW=1.3 kDa のビタミン B₁₂ でチェックでき、浸透液のピンク色で容易に確認される。先にも記述したが、較正に良く使用されるのは、ローダミン (0.49 kDa)、ラフィノーゼ (0.595 kDa)、ビタミン B₁₂ (1.33 kDa)、インシュリン (6 kDa)、各種デキストラン、種々のサイズのラテックスビーズなどがある。ラテックス標準ビーズは、球形であるので粒径を考えるとイメージしやすいと思われる。
- (2) 濃縮係数 (CF)、クロスフロー比などの操作条件のうち、濃縮係数 CF は高い方がコロイド粒子の分離度がより高くなる。2.4 で式 (11) に示したように、濃縮係数 CF を関数とした時間連続な透過水のサンプリングは、コロイド分析に必須である。大量の試料を扱い低分子量分子の汚染を減らし時間短縮のためには濃縮係数 CF の高い方が良く、逆に小さいと低分子量分子の除去が不十分のため保持されるコロイド粒子濃度を過大評価してしまう。CF については 40 以上を推奨する例 (Guo and Santschi, 1996; Benner *et al.*, 1997) や、逆に 5-10 の例もあり、これまでの例ではどの程度が好ましいか不明瞭である (Wilding *et al.*, 2004)。低分子量物質の残存を減ら

すには、濃縮係数 CF を高くするか (Liu and Lead, 2006)、もしくは長時間の作動が必要であるが、高分子量物質のブレイクスルーも起こるため、濃縮係数 CF=10-15 当たりが両者の分離に最適とする報告もある (Wilding *et al.*, 2004)。少量試料への適用では未知の効果があるかも知れないので、他との比較のためには同じ濃縮係数 CF や条件で操作し対比することが必要と考えられる。

- クロスフロー比は、膜に対する沈澱を少なくするために大きい方が有利と考えられており、15 以上を必要とする報告 (Larsson *et al.*, 2002) もあり、50 程度の研究例も多い。例えば循環速度: 1.5-2 l/min、透過速度 30-40 ml/min など (Wilding, *et al.*, 2004)。
- (3) 化学種のマスバランス・回収率に関しては、それぞれの化学種について、初期原水・保持水・透過水等の全フラクションのモニタリングで決めることができる。クロスフローろ過におけるマスバランスは、透過水を供給液槽に戻す循環型のフローで検査する (第 5 図参照)。注目する成分の操作前の物質質量 ($Cr_0 \cdot Vr_0$) と操作後の分画した保持水の物質質量と透過水の物質質量の和 ($Cr \cdot Vr + Cp \cdot Vp$) を比較して、マスバランスを検討する (Benner *et al.*, 1997; Liu and Lead, 2006; Eyrolle and Charmasson, 2001)。

循環試験での回収率 (recovery) は標準物質や天然溶存有機物などでは 92-96 % であったが、グルタチオンやビタミン B₁₂ では損失が大きくなった (Guo *et al.*, 2000)。損失は分子量の大小ではなく、吸着などの分子の物理化学特性に大きく依存している。このために、フィルター類の吸着特性を把握しておくことも必要であり (金井・立花, 2008)、システムのコンディショニングも不可欠である。コンディショ



第 5 図 CFF 限外ろ過法におけるマスバランスの実験図。
Fig.5 Diagram of mass balance recovery for cross-flow ultrafiltration circulation process.

ニングに要する液量は、試料特性やフィルターの特性に依存する(金井・立花, 2008)ため一概には言えないが、海水分析では10 l/ft² (10.8 ml/cm²)以上のフラッシュが必要とされる(Buesseler *et al.*, 1996). Eyrolle and Charmasson (2000)は、試料水を2 l毎に採取してマスバランスをチェックし、ポリサルフォンのフィルターで18 l/m² (1.8 ml/cm²)以上を必要としたとしており、場合によってはかなりの量を必要とすることが推定される。

その他の注意点としては、各種イオンの内、Na⁺, K⁺, F⁻, Cl⁻等はほとんど自由イオンとして透過膜を通過するが、Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻等は膜の表面との静電的・界面動電効果による相互作用によって、選択的な保持が起こる場合がある。従って、UFろ過を用いてサイズ分画する場合においては、そのことに注意を払う必要がある。

Buesseler *et al.* (1995)は海水中の有機炭素の濃縮を目的として14の異なるCFFシステムを用いて比較検討し、メンブランフィルターへの吸着や装置からの汚染を考慮して装置の洗浄を十分に行うこと、プレコンディショニングが終わったら直ちに始めることなどの注意点を指摘している。さらに、上記でも述べたように汚染や最適実験条件、マスバランス等のチェックを行うためには時系列に沿った試料採取は必須であり、いつの時点でどのように採取したかを記録しておかなければならないと主張している。また、フィルターのcut-offを標準試料で確認し、分離される粒径について確認する必要があることは、前述の通りである。

2.6 分析結果の評価

このように限外ろ過はこれまで考えられていたよりも遙かに多くの手間と時間、並びに多くの注意を必要とする。また、サンプリングにおける保存や処理時間の違い、酸化還元状態の保持等、試料段階における取り扱いの相違からのみならず、製造業者・公称分画分子量・保持特性の異なるUF膜の選択の相違、プレフィルター技術の相違、カートリッジの洗浄等のコンディショニング、濃縮係数(CF)、クロスフロー比、マスバランスの厳密さ、などの分析条件の相違が、結果として環境水のコロイドの分子量分布や化学組成の分析結果に大きく影響を与えていることが判明した。

このような点に関する分析上の合意がなければ、今後サイト特性調査やベースライン調査によってコロイドに関するデータが得られたとしても、正当な評価が難しいと考えられる。また、これまでに報告された初期のデータでは、分離条件の相違や多様性が溶存態とコロイドとの分析結果を偏らせていた可能性がある。従って、再現性が有り、他と対比可能なコロイドのデータを得ることが必要となった場合には、保持水・透過水等の全フラクションのサンプリング法、カートリッジの洗浄法などに

関する適切な同一の取り決めが必要と考えられる。

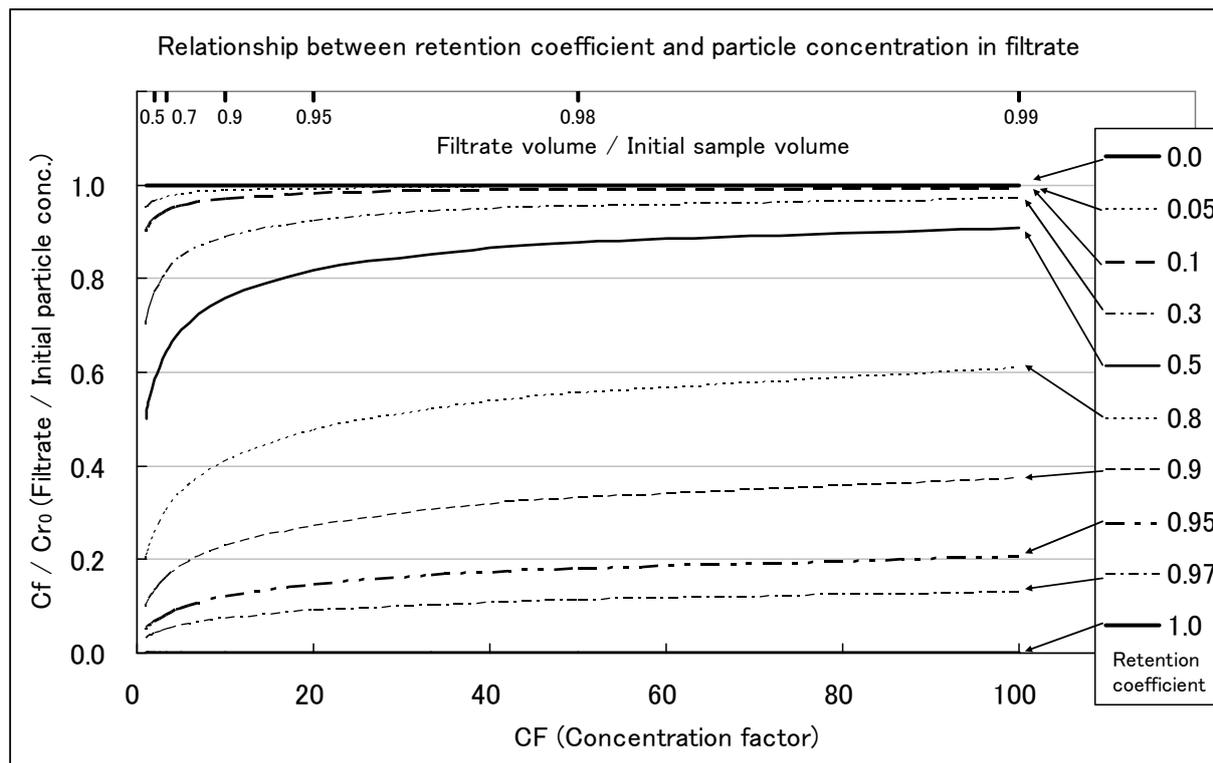
3. モデル実験—シミュレーション

ある粒径範囲にあるコロイド粒子のフラクション量は、シーケンシャル(カスケード, シリアル)方式と平行方式のどちらの限外ろ過法を用いたとしても、ろ液や保持水中に存在する成分の濃度差から算出するので(第2図)、ろ液もしくは保持水中の濃度が実際に粒径によって分離された状況になっているかが重要な問題である。そこで、粒径分布をモデル化し、フィルターによる分離の度合いをシミュレーション計算して、限外ろ過法による粒径分けの定量に関する評価・検討を行った。

3.1 攪拌型限外ろ過

透過係数モデルの式(13)によると、ろ液の濃度 C_f は濃縮係数CFの関数となっており、CFが100までの変化の様子を第6図に示した。攪拌型のセルを使用した限外ろ過法では、ガスで加圧してろ過を進めているので、試料液全てをろ過することが可能である。全ての試料溶液をろ過した場合(濃縮係数 $CF = \infty$)、モデルではフィルターの保持係数が1でない粒子は仮想的にほとんど透過してしまい、式(13)によるろ液濃度はろ過前と同等になってしまう。その場合には保持係数が<1の粒子と1の粒子とできっちりと分離できるはずである。しかし、実際には保持溶液の残量が僅かになると濃縮された粒子の相互作用で透過係数が一定ではなくなり想定外のメカニズムが作用してこのモデルが成立しない可能性や、僅かな残液に濃集した粒子が凝集してフィルター上に集まったり、飽和してフィルター上に残ってしまう状況も推定されるが、現実的にそのようになるかは不明である。

実際の分離膜の公称分画分子量は、その分子量サイズ以上を厳密に保持・除去するという物ではなく、球形分子の約90%を除去するレベルで、約20%程度の小さいサイズ及び大きいサイズの孔径が分布している(Guo and Santschi, 2007)ことは先に述べた。このため、モデル実験計算として、試料溶液中に注目する成分を有するコロイド粒子が分散しており、コロイド粒子に対する保持係数がある粒径のところから立ち上がり1になるような孔径分布特性のフィルターを考え(第7図(a)参照)、ろ過プロセスが10%, 30%, 50%, 70%, 90%, 95%, 99%と進んだところで、ろ液中の注目成分の粒径分布を計算した結果を第7図(b)に示した。ろ過プロセスの進んだ状況の方が、原液に対する濃度比の変化曲線が直角に変形していくことから(第7図(b)中の矢印方向)、粒径の分画が明瞭となっていくことがわかる。保持溶液の無くなった無限の操作(ろ過プロセスが100%)を想定すると、それも先の議論と同じで、フィルターの保持係数が1でない粒子の場合には、ろ過が最後まで進むとその粒子は全て透過してしまうことと同等である。



第6図 保持係数とろ液における粒子濃度との関係.

Fig.6 Relationship between retention coefficient and particle concentration in filtrate.

しかし、残液が出ることを想定すると、例えば、保持係数が0.9の粒子はろ過プロセスが99%進んで保持溶液が1%程度残った段階（第6図におけるCFが100の時の値に相当）では、その時のろ液濃度は原液の37%、99.9%進んで保持溶液が0.1%程度残った段階では50%、残液が0.01%程度でも60%程度であるのに対し、保持係数が0.95の粒子ではそれぞれ21%、29%、37%、保持係数が0.98の粒子ではそれぞれ8.9%、13%、17%、保持係数が0.99の粒子ではそれぞれ4.6%、6.7%、8.8%となる。

これらのことから、フィルターを湿らす程度に少量の保持溶液が残された場合、保持係数が完全に1でなくても0.9-0.95程度の粒子まではおおよそ半分以上残液側に残っており、ろ液側に透過してくる粒子は保持係数が0.9-0.95程度より小さい粒子までと見なすことができると考えられる。

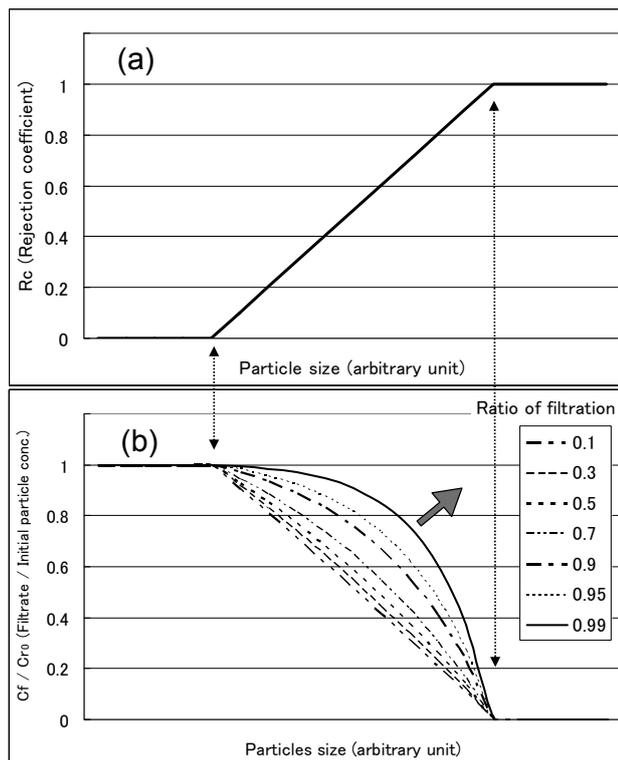
注目する粒子の粒径が十分に大きければ保持係数は完璧に1とみなせるため、粒子を除くという意味では、そのまま分離操作をして差し支えない。しかし、粒子が分画分子量の大きさに近く保持係数が $0 < Re < 1$ であるような粒子までを考慮するとしたら、保持溶液が無くなるまでろ過することで操作はろ過分離が可能であろうが、過大なろ過速度や目詰まり等の不都合によって、保持粒子が過大評価、ろ過粒子が過小評価される可能性を残し

ていると考えられる。従って、粒径分布が未知の試料において、粒径が十分に大きくて保持係数が1と推定される粒子を除くために操作する場合には、過大評価の可能性を理解した上で使用するのが妥当と考えられる。

3.2 CFF 限外ろ過

攪拌型のセルではなくCFFを使用した場合には、濃縮が主目的ということもあり、保持溶液が無くなることはなく濃縮係数CFは有限の値である。この場合コロイド粒子の量は、ろ液の濃度差から算出されるのは攪拌型セルの場合と同じであるが、粒子が分画分子量の大きさに近く保持係数が $0 < Re < 1$ であるような粒子におけるろ液の濃度Cfは第6図に示したように濃縮係数CFの関数となっており、濃縮係数CFがどの時点でのCfを用いるかでコロイド濃度の算出値が変わるため注意が必要である。従って、①濃縮係数CFを固定して操作するか、もしくは②時系列に沿ったサンプリング毎に濃縮係数CFとCpを求め、その両者の関係から式(11)を用いてCr0を求め、保持溶液に残るべき大きさのコロイド量を算出する、ということが必要と考えられる。

ここで問題となることは、注目する成分のコロイド粒子が幅広い粒径分布を持つ場合に、使用するフィルターに対して1つの保持係数Reを有するとは限らないことである。例えば、保持係数があるところから立ち上がり



第7図 (a) フィルターが直線的な保持係数の変化と仮定。
 (b) 一様な粒径分布を有する試料をろ過した際の進行度とろ液中の粒径分布との関係。

Fig.7 (a) Retention coefficient is estimated to be linear.
 (b) Relationship between degree of filtration process for uniform particle size distribution sample and determined particle size distribution in filtrate.

1 になるような特性のフィルターでは (第7図 (a)), 様々な保持係数を持つ粒子フラクションを合算した結果となる。このような具体例として、注目する成分のコロイド粒子がある固有の粒径分布パターンを持つとした場合に、そのろ過前とろ過後の粒径分布パターンを模式的に第8図に示した。

第8図の (a) は、粒径が分画サイズよりも遙かに小さい ($R_c=0$), もしくは大きい ($R_c=1$) 場合で、小さいフラクションのみがろ過されて、大きいフラクションはろ過されない。当たり前の結果ではあるが、この場合には大きなコロイド粒子の分離はしっかりとされる。(b) のように公称分画分子量サイズに近い粒子はそれぞれの R_c ($0 < R_c < 1$) で透過し、それは濃縮係数 CF に依存して変化する。さらに、一般の未知試料のように幅広い分布 (c) や (d) をしている場合には (a) と (b) の組み合わせとなる。このような場合、保持係数 $R_{ci} (=1 - P_{ci})$ を持つある粒径 i のある時点での透過水濃度 C_{pi} は、式 (10) から、

$$C_{pi} = P_{ci} \cdot C_{r0} \cdot i \cdot [CF]^{(1-P_{ci})} \quad \text{---式 (14)}$$

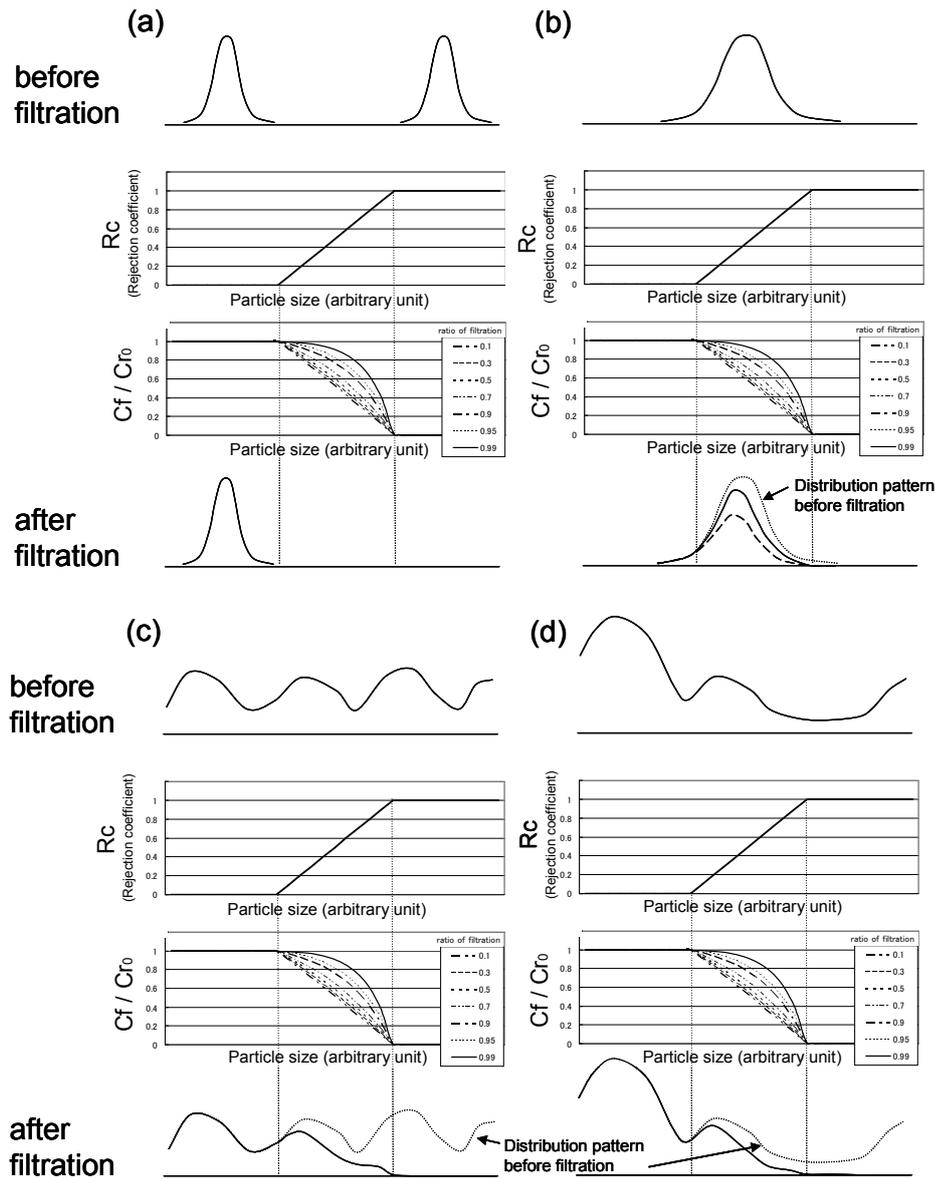
となり、全透過水濃度 C_p は

$$C_p = \sum_i C_{pi} = \sum_i P_{ci} \cdot C_{r0} \cdot i \cdot [CF]^{(1-P_{ci})} \quad \text{---式 (15)}$$

というように粒径 i について積算したものとなる。この場合、式 (11) の関係式からは平均化された P_c と C_{r0} を与える。粒径の小さな ($R_c=0$) コロイド粒子では問題ないが、粒径が分画分子量サイズに近い場合には、ろ過操作に伴う濃縮係数 CF の増加に伴う C_p の変化が出てくるので、大きい粒径のコロイド粒子と粒径の小さな透過コロイド粒子との分離計算には注意が必要である。

そこで、様々な粒径の粒子の混合を仮定して (フィルターを透過すべき $R_c < 1$ となるコロイド粒子濃度の合計が 100 となるように仮定した。これらの粒子は全て透過すべきコロイド粒子であることに注意)、濃縮係数 CF の変化に伴う C_p の変化をシミュレーション計算し、その結果の例を第9図に示した。これによると、単一の R_c を有するコロイド粒子のケース (i) 以外は式 (11) で示した C_p の自然対数と濃縮係数 CF の自然対数が直線関係になるという関係はみられず、いずれも下に凸の曲線となった (例えば、(v) ~ (vii) 等)。コロイドが $0 < R_c < 1$ の範囲の粒度でのみ分布する場合 (例えば、(i) ~ (iv), (vi) 等) には、式 (11) の相関係数は比較的良好いが、ろ液濃度 (C_f) はろ液に透過してくる低分子量分子の割合が、 R_c に応じて低いものから高いものまでであるので、濃縮係数 CF の大きさによって濃度の変化に違いが見られる。特に、細粒で低分子量分子のコロイド粒子 ($R_c=0$) が共存していると (例えば、(v) や (vii)), 式 (11) の相関係数は悪くなり、ろ液濃度 C_f は低分子量分子の寄与に応じて濃縮係数 CF の小さい初期の段階から安定した濃度となることが判明した。これまでの文献で、式 (11) の関係式から P_c を求め、コロイド粒子の濃度を算出しているものの中でも、相関があまり良くないものも見受けられた。それらは、実在のコロイド粒子で $R_c=0$ のものまでも一緒にしていることが一因であると推定される。

また、式 (11) を用いて第9図に示したような粒径分布をした試料溶液を解析して、平均的な P_c および $R_c < 1$ である粒子の初期濃度 C_{r0} (モデル実験計算ではすべて 100 としてある) を推定した結果を第2表に示した。コロイド粒子が $0 < R_c < 1$ の範囲の粒度でのみ分布する (i) ~ (iv) では、単独の R_c である (i) は 100 となっているが、複数の R_c の混合試料であると推定初期濃度 C_{r0} は (iv) の 87 にまで低下する。このように式 (11) の相関係数が高いにもかかわらず、推定値はかなり低下することがあるので注意が必要である。一方、 $R_c=0$ の粒子などを含んで相関係数の低い (vii) でも初期濃度 C_{r0} の推定値は 98 となり、相関係数の高低と推定値の妥当性は必ずしも同じ傾向ではないことが判明した。実際に CF での分離が例えば数 nm とか 1 kDa で行われると、注目しているほとんどの物質が $R_c > 0$ と見なせるかも知れない。そうすると、 $R_c=0$ のものは無視できるので (例えば、



第 8 図 ろ過の前後における粒径分布.

Fig.8 Size fractionation before and after filtration.

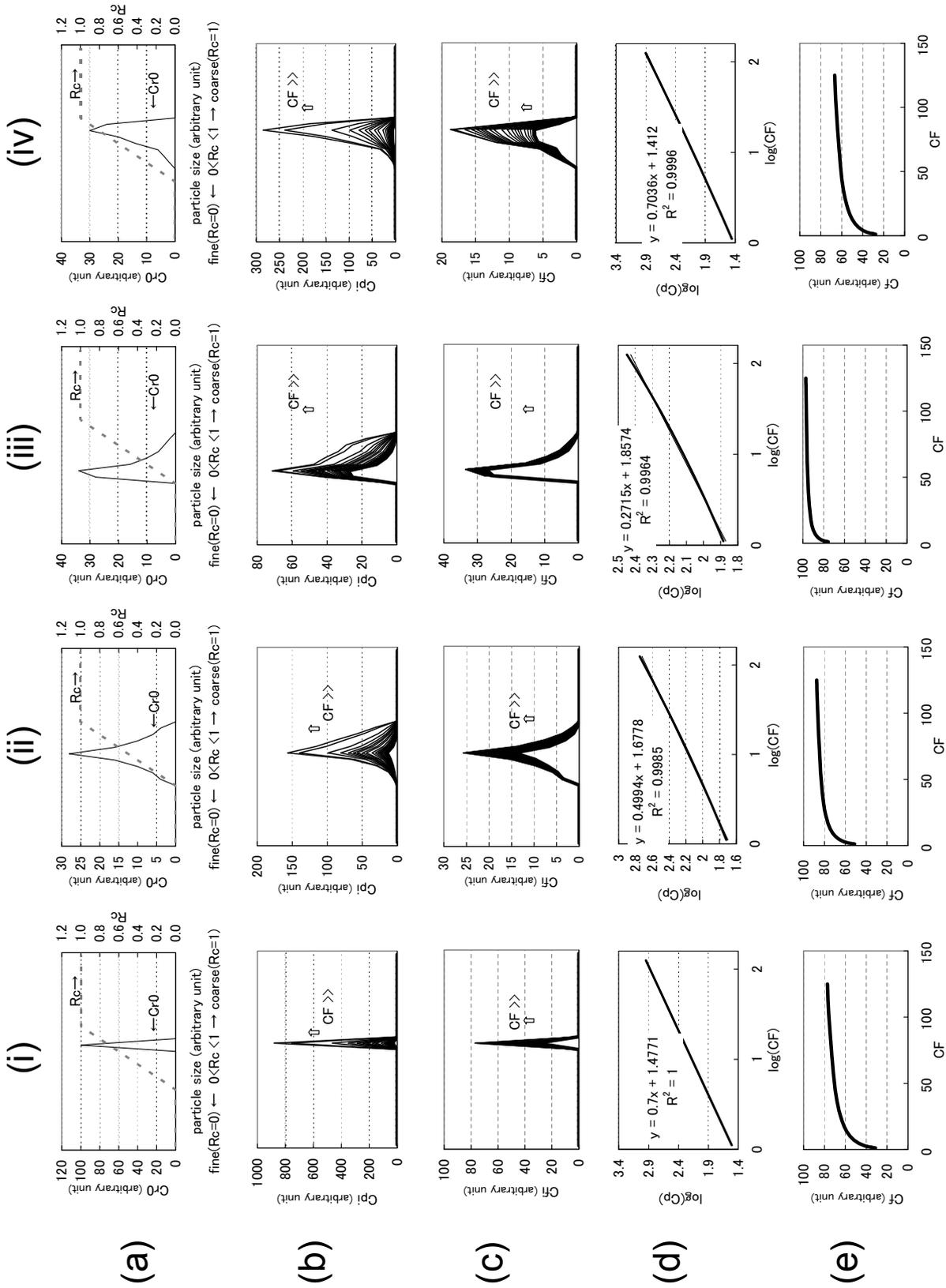
第 9 図 (viii), 式 (11) の直線性は良好になる. フィルターの分画分子の粒径が十分大きくなり, $R_c=0$ の粒子の存在が考えられる場合には (例えば, 第 9 図 (vii)), 式 (11) を考慮するとむしろ直線関係が成り立たなくなり, 混乱を招くことにつながるため, 注意が必要である.

3.3 CFF 限外ろ過における実験条件としての濃縮係数 CF

第 9 図の (vii) のようなケースでは相関係数が悪く, (d) の曲線もかなり下に凸となっている. この場合の実験ではどの程度の濃縮係数 CF まで濃縮操作を継続するか, 解析の直線近似では濃縮係数 CF をどこまでとって解析するか, という条件によって, パラメータの算出値が変

動する可能性がある. そこで, ある濃縮係数 CF において解析を行ったときに求められる平均の保持係数 R_c や相関係数, 元の試料液中の $R_c < 1$ である粒子の平均濃度 C_{R_0} などのパラメータが, 濃縮係数 CF の変化に伴ってどのように変化するかを検討し, その結果を第 10 図 (A) に示した. このようなケースでは, 濃縮係数 CF が 125 までの間に近似直線の傾きは 0.015 から 0.078 まで 5 倍近くも変わったが, 平均濃度の推定値 C_{R_0} は 97 から 98 程度しか変動しておらず (本来は 100 となるべきものであるが (前出)), この場合にはあまり重要ではないことが判明した.

一方, (iv) のように相関係数が高く直線性も良い場合には, どの濃縮係数 CF で実験を止めても良い解析結



第9図 CFF 限外ろ過法における透過水とろ液の濃度変化, (a) : 初期保持水の濃度 (C_{r0}) と保持係数 (R_c) と透過水の濃度 (C_{pi}) 変化, (b) : CFF 限外ろ過における透過水の濃度 (C_{pi}) 変化, (c) : CFF 限外ろ過におけるろ液の濃度 (C_{fi}) 変化, (d) : 平均 C_p の自然対数と濃縮係数 CF の関係, (e) : CFF 限外ろ過における平均ろ液濃度 (C_f) の変化.

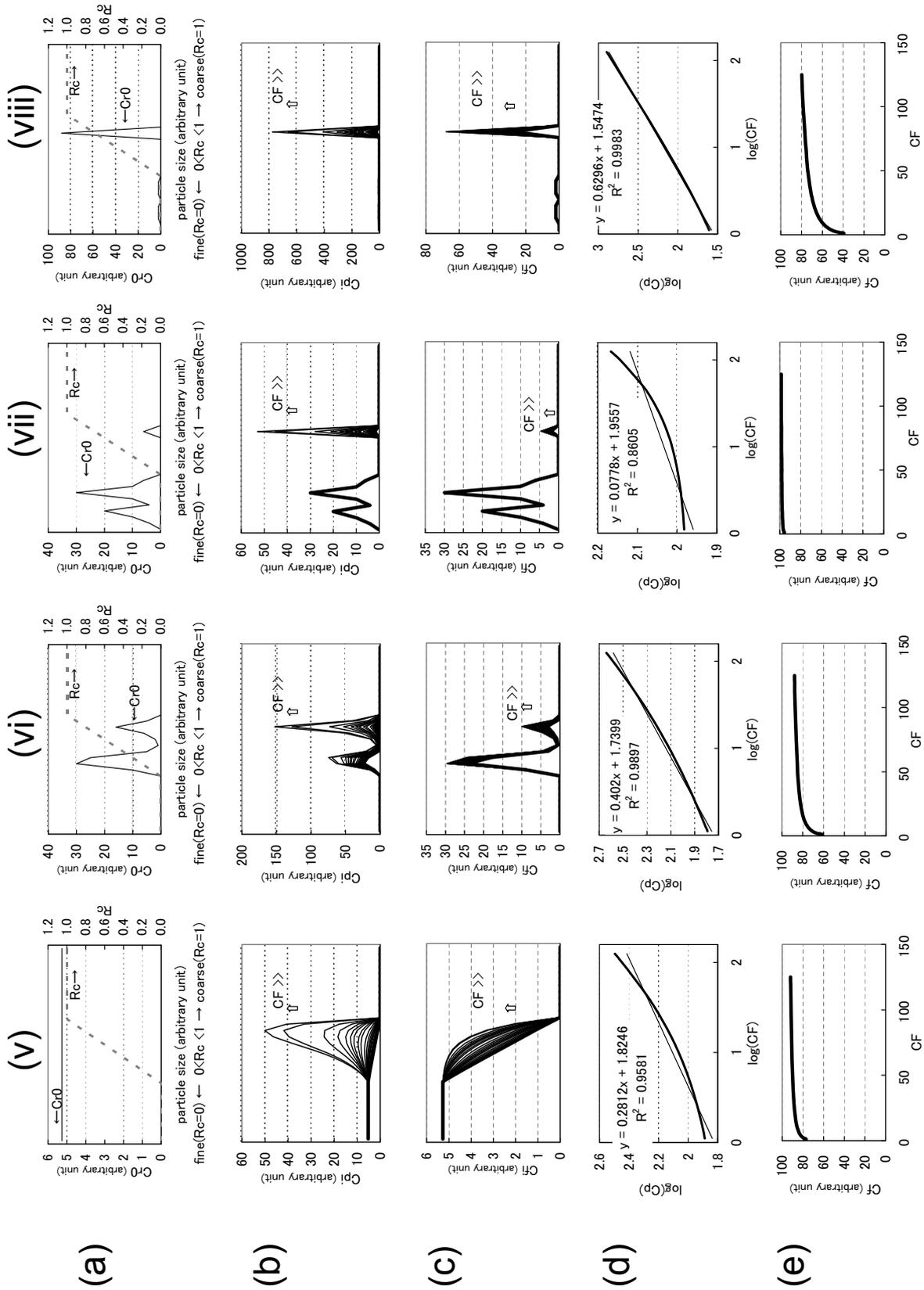
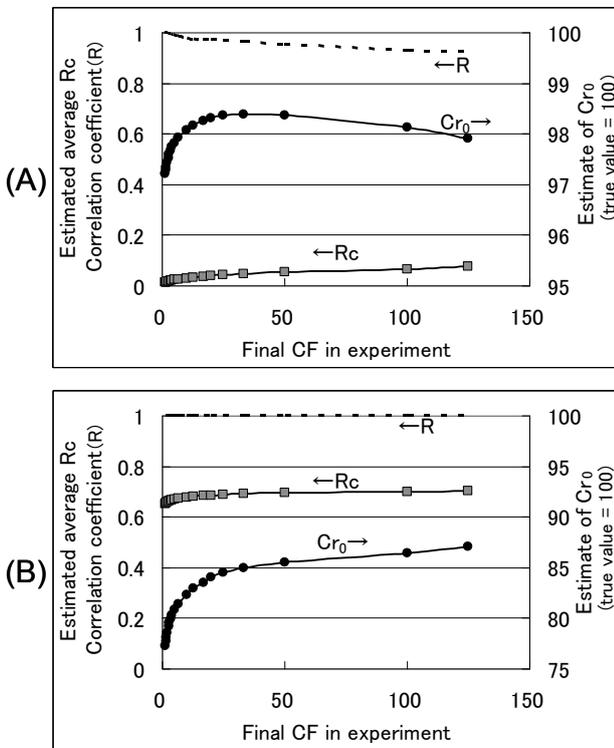


Fig.9 Variation of permeate (C_p) and filtrate (C_f) concentrations during CFF. (a) : initial retentate concentration (V_{r0}) and rejection coefficient (R_c). (b) : variation of permeate concentration (C_{pi}) during CFF. (c) : variation of filtrate concentration (C_{fi}) during CFF. (d) : relationship between logarithms of average C_p and C_f . (e) : variation of average filtrate concentration C_f during CFF.

第2表 第9図の各種粒子分布における試料の CFF 限外ろ過法の解析結果。
Table 2 Results of CFF analysis for mixed particles sample shown in Fig.9.

	Distribution of Cr_0			Least square fitting		Correlation coefficient	Average		Estimated
	$Rc=0$	$0 < Rc < 1$	$Rc=1$	Slope	Intercept	R	Rc	Pc	$Cr_0 (Rc < 1)$
(i)	0	100	0	0.700	1.477	1.0000	0.70	0.30	100
(ii)	0	100	0	0.499	1.678	0.9992	0.50	0.50	95.1
(iii)	0	100	0	0.272	1.857	0.9982	0.27	0.73	98.8
(iv)	0	100	0	0.704	1.412	0.9998	0.70	0.30	87.1
(v)	53	47	63	0.281	1.825	0.9788	0.28	0.72	92.9
(vi)	0	100	0	0.402	1.740	0.9948	0.40	0.60	91.9
(vii)	94	6	0	0.078	1.956	0.9276	0.08	0.92	97.9
(viii)	12	88	0	0.630	1.547	0.9991	0.63	0.37	95.2



第10図 第9図の実験条件下 ((A) : (vii), (B) : (iv)) での解析時の濃縮係数 CF と平均 Rc , 相関係数 (R), 平均濃度 $Cr_0 (Rc < 1)$ などのパラメータとの関係。矢印は軸の方向を示す。

Fig.10 Correlation between CF and average Rc , correlation coefficient (R), average $Cr_0 (Rc < 1)$ in model experiments ((A) : (vii), (B) : (iv)) in Fig.9. Arrows indicate the directions of coordinate axes.

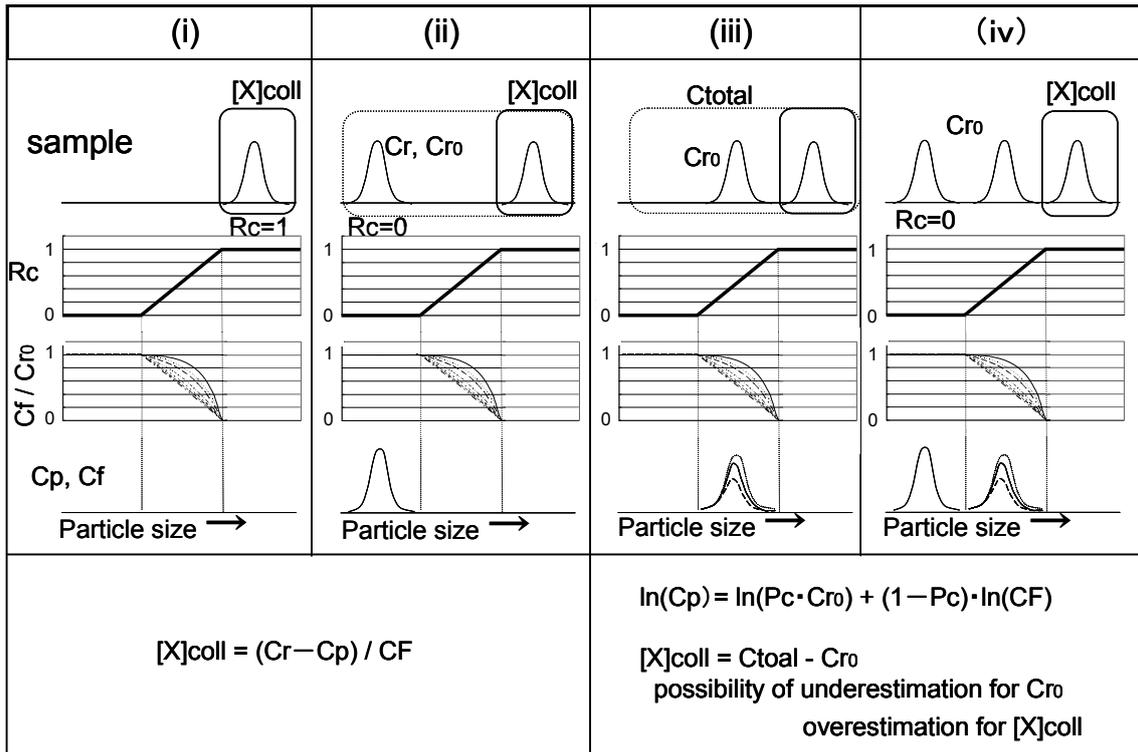
果が得られると予想されたが、このケースについても同様に検討し、その結果を第10図 (B) に示した。この場合には平均的な Rc は 0.65 から 0.70 に変化したのみであったが、解析された試料液中の $Rc < 1$ である粒子の

平均濃度 Cr_0 は 77 から 87 まで変動しており (本来は 100 となるべきものであるが (前出)), この場合には実験条件として大きな濃縮係数 CF を必要とすることがわかった。この結果から、相関係数がよい場合でも実験条件として濃縮係数 CF を小さくすることは、望ましくないことが明らかになった。

これまでのモデル実験—シミュレーション計算結果を踏まえて実際問題として考えると、粒径が十分に大きくて保持係数 Rc が 1 である粒子を濃縮して定量分析するという意味では、式 (11) を用いずに式 (4) により濃縮係数で補正してそのまま算出できると考えられる。一方、コロイド粒子の下限を分画するような、例えば数 nm とか 1 kDa のように分画分子量の大きさが小さく、 $Rc=0$ のフラクションがほとんど無く保持係数が $0 < Rc < 1$ であるような単一粒子では、濃縮係数 CF の程度によって液中の濃度変動してしまうので、時系列でのサンプリングを用いた解析が必要と考えられる。以上の結果を踏まえて、最も望ましいと考えられるコロイド粒子の濃度の算出方法を第11図に提示した。

4. コロイドの影響評価に関連して

自然界のコロイド粒子を眺めた場合、分離フィルターに対する単一の保持係数 Rc ではなく幅広い Rc を有するコロイド粒子、言い換えると、フィルターの $0 < Rc < 1$ となる粒径範囲のコロイド粒子だけでなく、その粒径範囲の外側にあるようなコロイド粒子が存在していることが想定される。これらに対して、コロイド粒子の下限を分画するような、例えば 1 kDa のような場合では、もしコロイドがフィルターの $0 < Rc < 1$ となる粒径範囲に分布していれば、その解析には時系列でのサンプリングと処理が必要である。しかも、より正確な解析には大きな濃縮係数 CF までの実験結果を必要とする。一方、フィルターの分画分子量が大きく、 $Rc=0$ となる粒径範囲にもコロイド粒子が存在する場合には、その量比によって式



第 11 図 コロイド濃度の算出方法のまとめ。

Fig.11 Summary of calculation methods for colloidal concentration.

(11) が成立しなくなるが、時系列での解析は有効な解析法であると思われる。

一方、地層処分のコロイドの影響評価の観点からこのような分離手法を議論する場合、正確性の観点と同時に操作性の観点も重要な要素となる。従って、時系列でのサンプリングと処理にかかる作業と時間ならびにその解釈を考えると、天然の未知試料を中途の粒径で分画しようとする場合には、濃縮を主目的に考えて処理すべきで、得られたデータは多少の過大評価となるが、それにより安全側に評価できると考えられる。即ち、正確さを追求する場合と簡便に安全性を評価する場合とで、分離手法を切り替えればよいと考えられる。

ある粒径範囲のコロイド粒子を検討する際、また、試料間においてそれぞれの代表する正確な濃度を決定する際、上記で検討したように幾つかの並行する分離操作で、ろ液のサンプリング操作手順や段階（濃縮係数）が異なると、分画程度が異なるために試料間で比較した時の誤差が大きくなる。従って、統一した濃縮係数 CF での比較検討が重要と考えられる。また、一つの試料で分画を行って濃度差を算出した場合、粒径の大きい方が過大評価、小さい方が過小評価となるので、その評価も必要である。

一方、CFF がこのように多くの場面で使用されるようになってきたが、実際の粒径との相違があることが

走査型電顕 (SEM) や原子間力顕微鏡 (AFM) 等の観察法によって次第に明らかになってきた (Doucet *et al.*, 2004; 2005). 彼らは湖水の表層水を採取し、0.45 μm と 0.1 μm のメンブランフィルターで CFF ろ過し、それぞれのコロイド粒子を環境制御 SEM (ESEM), SEM, AFM 観察して粒径を調べている。Liu and Lead (2006) は AFM との比較で、完全ではないものかなり良い粒径分離がなされたとしている。尾山ほか (2009) でも、AFM 観察を行って野外でのコロイド粒子の観察を行っている。

これらの例で示されるように、コロイド粒子の形態や実態を解明するためには、粒子の形態が直接観察できる観察法は、粒径 (孔径) 等を基準に分離するろ過分離法には無い利点を有するが、特性把握のためには化学組成を明らかにすることも必要不可欠である。このため、コロイド粒子の化学的な面を解明するためには、CFF 限外ろ過法をはじめとする各種ろ過法を用いて粒子を分離し化学分析に結びつけることが必須であり、ろ過法の有用性は言うまでもない。今後両者を併用することで、コロイドの実態把握により多くの貢献ができるものと考えている。

5. 終わりに

環境におけるこれらコロイド粒子の重要性が認識され

るようになったものの、コロイドの不安定性、粒径が小さいこと、濃度が低いこと、等の点でコロイド粒子の分離・分析は非常に難しいものとなっている。こうした中で、低濃度でも数百リットルの試料水からコロイド粒子を濃縮・採取してその後の分析を可能とし、通常のろ過法と比べてフィルター表面での濃度分極が小さく目詰まりも起こし難いという利点を有しているCFF限外ろ過法は、コロイド分析法として注目を集めている。実試料での低濃度コロイドの特性把握を視野に入れた本研究の一環として、本論文ではCFF限外ろ過システムの検討を行ったが、今後はコロイドの特性把握に向けた実試料への適用を検討したいと考えている。

謝辞: 本研究を進める上で、旧深部地質環境研究センターの皆様方、特にコロイド研究グループの方々から多大なご支援を受けた。また、本原稿をとりまとめる上では、地圏資源環境研究部門の月村勝宏氏、地質情報研究部門の鈴木淳編集委員、及び匿名の査読者から貴重なご意見・ご指摘を受けた。ここに記して深く感謝申し上げる。

文 献

- 足立泰久・岩田進午 (2003) 土のコロイド現象. 学会出版センター, 東京, 451 p.
- Barth, H.G., Sun, S.-T. and Nickol, R.M. (1987) Particle Size Analysis. *Anal. Chem.*, **59**, 142R-162R.
- Batley, G. E. and Florence, T. M. (1976) A novel scheme for the classification of heavy metal species in natural waters. *Analytical Letters*, **9**, 379-388.
- Benner, R., Biddanda, B., Black, B. and McCarthy, M. (1997) Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic composition of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration. *Mar. Chem.*, **57**, 243-263.
- Billon, A., Caceci, M., Della Mae, F., Dellis, T., Dran, J. C., Moulin, V., Nicholson, S., Petit, J. C., Ramsay, J., Russel, P. and Theyssier, M. (1991) The role of colloids in the transport of radionuclides in geological formations. *CEC report EUR 13506 EN*, Commission of the European Community, Brussels.
- Buddermeier, R. W. and Hunt, J. R. (1988) Transport of colloidal contaminants in groundwater: radionuclide migration at the Nevada Test Site. *Appl. Geochem.*, **3**, 535-548.
- Buesseler, K.O., Bauer, J.E., Chen, R.F., Eglinton, T.I., Gustafsson, O., Landing, W., Mopper, K., Moran, S. B., Santschi, P.H., Vernon Clark, R. and Wells, M.L. (1996) An intercomparison of cross-flow filtration techniques used for sampling marine colloids: Overview and organic carbon results. *Marine Chem.*, **55**, 1-31.
- Buffle, J., Perret, D. and Newman, M. (1992) The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules. In *Environmental Particles* (ed. Buffle, J. and Leeuwen, H.P.). Lewis Publishers, 171-230.
- Dai, M., Buesseler, K.O., Ripple, P., Andrews, J., Belastock, R.A., Gustafsson, O. and Moran, S.B. (1998) Evaluation of two cross-flow ultrafiltration membranes for isolating marine organic colloids. *Marine Chemistry*, **62**, 117-136.
- Dearlove, J. P. L., Longworth, G. and Ivanovich, M. (1990) Improvement of colloid sampling techniques in groundwater and actinide characterization of the groundwater system at Gorleben (FRG) and El Berrocal (E). *AEA technical report AERE-0066*, AEA Harwell, UK.
- Doucet, F.J., Maguire, L. and Lead, J.R. (2004) Size fractionation of aquatic colloids and particles by cross-flow filtration: analysis by scanning electron and atomic Force microscopy. *Anal. Chim. Acta*, **522**, 59-71.
- Doucet, F.J., Maguire, L. and Lead, J.R. (2005) Assessment of cross-flow filtration for the size fractionation of freshwater colloids and particles. *Talanta*, **67**, 144-154.
- Eyrolle, F. and Charmasson, S. (2000) Ultrafiltration of large volumes for the determination of colloiddally bound radionuclides in natural waters. *Appl. Rad. Isotopes*, **52**, 927-936.
- Eyrolle, F. and Charmasson, S. (2001) Distribution of organic carbon, selected stable elements and artificial radionuclides among dissolved, colloidal and particulate phases in the Rhone River (France): Preliminary results. *J. Environ. Radioact.*, **55**, 145-155.
- Gomez, P., Turrero, M. J., Moulin, V. and Magonthier, M. C. (1992) Characterization of natural colloids in groundwaters of El Berrocal, Spain. *Proceeding of the conference. Water-Rock Interaction*, (Kharaka Y. F. and Maes A. ed.), Balkema, Rotterdam, 797-800.
- Grindrod, P. (1993) The impact of colloids on the migration and dispersal of radionuclides within fractured rock. *J. Contaminant Hydrology*, **13**, 167-181.
- Guo, L. and Santschi, P.H. (1996) A critical evaluation of the cross-flow ultrafiltration technique for sampling colloidal organic carbon in seawater. *Ma-*

- rine Chemistry*, **55**, 113-127.
- Guo, L. and Santschi, P.H. (2007) Ultrafiltration and its applications to sampling and characterization of aquatic colloids. In *Environmental Colloids and particles* (ed. Wilkinson, K.J. and Lead, J.R.). John Wiley & Sons, Ltd.159-221.
- Guo, L., Wen, L., Tang, D. and Santschi, P.H. (2000) Re-examination of cross flow ultrafiltration for sampling aquatic colloids: evidence from molecular probes. *Mar. Chem.*, **69**, 75-90.
- 核燃料サイクル開発機構 (1999) 「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—」. JNC TN1400 99-20.
- 上岡 晃 (2006) 天然における核種移行とコロイド粒子 高レベル放射性廃棄物地層処分の観点から. 産総研 TODAY, **2006-10**, 32-33.
- 金井 豊・上岡 晃 (2007) コロイド分析におけるフィルターの吸着特性と金丸鉱山排水中のコロイド特性把握. 2007年度日本地球化学会第54回年会(岡山), 要旨集 p. 89.
- 金井 豊・鈴木正哉 (2007) 「HLW地層処分とコロイド研究」特集にあたって. 地質ニュース, **631**, 4.
- 金井 豊・立花好子 (2008) 精密ろ過・限外ろ過用フィルターの吸着特性(コロイド特性把握の研究—その1). 地質調査研究報告, **59**, 473-495.
- 金井 豊・鈴木正哉・上岡 晃・吉田崇宏・須甲武志 (2007) 高レベル放射性廃棄物地層処分におけるコロイドの影響—自然界のコロイドの理解に向けて—. 地球化学, **41**, 89-107.
- 金井 豊・上岡 晃・関 陽児・奥澤康一 (2010) 地層水等におけるウラン系列核種とコロイド挙動—新潟・山形県境金丸地域における例—(コロイド特性把握の研究—その2). 地質調査研究報告, **61**, 271-287.
- Kersting, A. B., Efurud, D. W., Finnegan, D. ., Rokop, D. J., Smith, D. K. and Thompson, J. L. (1999) Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site. *Nature*, **397**, 56-59.
- Kilduff, J. and Weber, W.J., Jr. (1992) Transport and separation of organic macromolecules in ultrafiltration processes. *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 569-577.
- Laaksoharji, M. (1990) Colloidal particles in deep Swedish granitic groundwater. *SKB report AR-90-37*, SKB, Stockholm, Sweden.
- Larsson, J., Gustafsson, O and Ingri, J. (2002) Evaluation and Optimization of two complementary cross-flow ultrafiltration systems toward isolation of coastal surface water colloids. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2236-2241.
- Laxen, D.P.H. and Harrison, R.M. (1981) A scheme for the physico-chemical speciation of trace metals in freshwater samples. *The Science of the Total Environment*, **19**, 59-82.
- Liu, R. and Lead, J.R. (2006) Partial validation of cross flow ultrafiltration by atomic Force microscopy. *Anal. Chem.*, **78**, 8105-8112.
- Logan, B. and Jiang, Q. (1990) Molecular size distributions of dissolved organic matter. *J. Environ. Eng.*, **116**, 1046-1062.
- McCarthy, J. F. and Zachara, J. M. (1989) Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 496-502.
- Miller, W. M., Alexander, W. R., Chapman, N. A., McKinley, I. G. and Smellie, J. A. T. (2000) *Geological Disposal of Radioactive wastes and Natural Analogues*. Waste Management Series, **2**, Pergamon, Amsterdam.
- Mills, W. B., Liu, S. and Fong, F. K. (1991) Literature review and model (COMET) for colloid/metal transport in porous media. *Ground Water*, **29**, 199-208.
- Nakano, S. and Kimura, S. (1981) Analysis of solutes rejection in ultrafiltration. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **14**, 32-37.
- 日本化学会 (2002) 現代界面コロイド科学の基礎 講義と測定マニュアル [第2版]. 丸善, 東京, 343 p.
- 日本ミリポア (1996) *MILLIPORE CATALOGUE. Purification Technology* vol.3, 351 p.
- Nurnberg, H. W., Valenta, P., Mart, L., Raspor, B. and Sipos, L. (1976) Application of pollarography and voltammetry to marine and aquatic chemistry. *Z. Anal. Chem.*, **282**, 357-367.
- 尾山洋一・鈴木正哉・上岡 晃・金井 豊 (2009) 原子間力顕微鏡と透過型電子顕微鏡を用いた天然水中のコロイド分析—山形・新潟県境金丸地区の例—. 地球化学, **43**, 27-34.
- Penrose, W. R., Polzer, W. L., Essington, E. H., Nelson, D. M. and Orlandini, K. A. (1990) Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region. *Environ. Sci. Tech.*, **24**, 228-234.
- Ryan, J. N. and Elimelech, M. (1996) Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **107**, 1-56.
- Salim, R. and Cooksey, B.G. (1980) Adsorption of lead

on container surface. *J. Electroanalyt. Chem.*, **106**, 251-262.

Sholkovitz, E.R., Boyle, E.A. and Price, N.B. (1978) The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **40**, 130-136.

須甲武志 (2007) 産総研でなされた河川微生物の調査研究例. *地質ニュース*, **631**, 33-34.

Truitt, R.E. and Weber, J.H. (1979) Trace metal ion filtration losses at pH 5 and 7. *Anal. Chem.*, **51**, 2057-2059.

Vilks, P., Miller, H. and Doren, D. (1991) Natural colloids and suspended particles in the Whiteshell Research Area, Manitoba, Canada, and their potential effect on radiocolloid formation. *Appl. Geochem.* **6**, 565-574.

Wilding, A., Liu, R. and Zhou, J.L. (2004) Validation of cross-flow ultrafiltration for sampling of colloidal particles from aquatic systems. *J. Colloid Interface Sci.*, **280**, 102-112.

(受付: 2011年1月19日; 受理: 2011年10月26日)

(Appendix A)

ろ過のプロセスを検討するために、実際のフィルター表面近くでの濃度勾配の分極作用による濃縮・濃度変化を十分に補正して正しい評価法をする必要がある。ここで使用する係数には、以下のようなものがある。

濃縮係数 $CF = V_{R0}/V_R = V_{R0}/(V_{R0} - Vf)$ —式(A1)

保持係数 $Re = 1 - (Cp/Cr) = 1 - Pc$ —式(A2)

透過係数 $Pc = Cp/Cr = 1 - Re$ —式(A3)

分離膜を介しての溶質のフラックスが一定に保たれることが重要であるが、無電荷の溶質 X のフラックスを J_x 、水のフラックスを J_w 、溶質 X のセル側の濃度を $[X]_c (=C_r)$ 、膜内での深さ x での濃度を $[X]_m$ とすると、フラックスは物質移動に関わる移流と拡散を考慮して以下のように表現される。

$$J_x = (1 - \sigma_x) \cdot J_w \cdot [X]_c + D_{m,x} \cdot \frac{d[X]_m}{dx} \quad \text{—式(A4)}$$

ここで、 $D_{m,x}$ は拡散係数であり、一方 σ_x は 0 では溶質 X の全てを通し、1 では全てを保持して膜を透過させない係数である。第二項の拡散項は無視できると近似すると、

$$J_x = (1 - \sigma_x) \cdot J_w \cdot [X]_c \quad \text{—式(A5)}$$

ろ液の濃度を $[X]_p (=C_p)$ とすると、

$$J_x = J_w \cdot [X]_p \quad \text{—式(A6)}$$

でもあることから、式 (A5)、式 (A6) から

$$\sigma_x = 1 - [X]_p/[X]_c \quad \text{—式(A7)}$$

となり、拡散を無視したときの σ_x は式 (A2) の保持 (捕捉) 係数 (retention coefficient) Re に相当している。

限外ろ過システムにおける透過係数モデルでは、式 (A3) の透過係数 $Pc (= 1 - Re)$ が一定と仮定している (Logan and Jiang, 1990; Kilduff and Weber, 1992)。無電荷の溶質 X のフラックスを J_x 、水のフラックスを J_w 、メンブランの面積を A_m 、透過水の流速を $Q(-\frac{d(V_R)}{dt})$ とすると、ろ過システムの質量保存の一般微分方程式は、式 (A8) で示される。

$$\begin{aligned} \frac{d(V_R \cdot C_r)}{dt} &= -J_x \cdot A_m = -J_w \cdot C_p \cdot A_m = -C_p \cdot Q \\ &= -Pc \cdot Cr \cdot Q = Pc \cdot Cr \cdot \frac{d(V_R)}{dt} \end{aligned} \quad \text{—式(A8)}$$

この左辺を展開して、簡単にすると、

$$V_R \cdot \frac{d(C_r)}{dt} + C_r \cdot \frac{d(V_R)}{dt} = Pc \cdot Cr \cdot \frac{d(V_R)}{dt} \quad \text{—式(A9)}$$

$$\frac{1}{C_r} \cdot \frac{d(C_r)}{dt} = (Pc - 1) \cdot \frac{1}{V_R} \cdot \frac{d(V_R)}{dt} \quad \text{—式(A10)}$$

また、溶液の体積が保存されることから、

$$V_R = V_{R0} - J_w \cdot A_m \cdot t = V_{R0} - Vf \quad \text{—式(A11)}$$

である。式 (A10) の微分方程式を初期条件 $C_r = C_{R0} (t=0)$ を用いて解き、式 (A11) 及び式 (A1) を利用すると、

$$\ln(C_r/C_{R0}) = (Pc - 1) \cdot \ln(V_R/V_{R0}) = (1 - Pc) \cdot \ln(CF) \quad \text{—式(A12)}$$

$$\begin{aligned} C_r &= C_{R0} \cdot [CF]^{(1-Pc)} = C_{R0} \cdot [V_{R0}/V_R]^{(1-Pc)} \\ &= C_{R0} \cdot [V_{R0}/(V_{R0} - Vf)]^{(1-Pc)} \end{aligned} \quad \text{—式(A13)}$$

が得られる。この式 (A13) は、本文中の式 (9) に該当する。