

ガラスビーズ充填カラムを通過するフミン酸のコロイド的移行特性：

フミン酸分子量，共存イオン種，イオン強度および pH の影響

Colloidal Transport of humic acid through glass beads:

Effects of molar weight, ionic species, ionic strength and pH

○山下 祐司*，田中 忠夫**，足立 泰久*

Yuji YAMASHITA, Tadao TANAKA, Yasuhisa ADACHI

はじめに

土壌・地下水における有害化学種の移行現象において，地下水コロイドがキャリアとして作用し，その移動を促進させることが指摘されている．そのため，濾過や閉塞などコロイド特有の現象を考慮して，地下水コロイドの移行特性を把握することが重要である．腐植物質のアルカリ可溶・酸不溶成分であるフミン酸（以下，HA）は，高分子電解質イオンであるが，化学的条件によっては凝集することがあり，コロイドとしての性質も有する．そこで本研究では，HA がコロイド的な移行挙動を示す条件を把握することを目的として，HA 分子量・共存イオン種・イオン強度・pH をパラメータに，ガラスビーズ充填カラムへフミン酸を注入し，その流出傾向を測定した．

実験試料と方法

実験に供する HA には，Aldrich 社製 HA を Fig.1 で示した過程で精製したものをを用いた．精製 HA は，移行に及ぼす分子量の影響を調べるため，限外濾過によって，30k-100k Da（以下，低分子量 HA）および 100k-300k Da（以下，高分子量 HA）に分画した．ガラスビーズ（As one 社）は，直径 0.2 mm で，0.1 M 硝酸溶液で洗浄し，蒸留水ですすいだ後，乾燥させたものをを用いた．カラム試験の手順は以下のとおりである．ガラスビーズを長さ 10 cm，内径 3.2 cm のガラス製カラムに飽和充填した．ガラスビーズから溶出したアルカリ成分を中和するために，pH3 の塩酸をカラム下端から 10 分間流し入れ，その後，蒸留水ですすいだ．0.5mM の硝酸ナトリウム溶液（水移動のトレーサーとなる）を 5 ml/min. で流し入れ，流出液をフローセル付可視紫外分光光度計（Shimadzu UV-1200）に直接送水し，濃度の経時変化を波長 220 nm における吸光度の経時変化として計測した．次に，実験に供する HA 溶液と同様の pH・イオン強度の塩溶液を流し入れ，カラム内の化学条件を調整した．流入液を HA 溶液に切り替え，流出液の HA 濃度の経時変化を波長 250 nm における吸光度の経時変化として計測した．以上の操作を pH・イオン強度を様々に変えて行った．

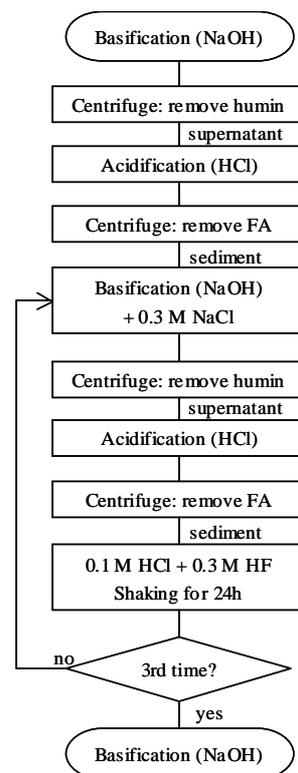


Fig.1 フミン酸精製過程
Process of purification of HA

* 筑波大学・大学院生命環境科学研究科. Graduate School of Life and Environmental Sciences, Univ. of Tsukuba

** 日本原子力研究開発機構・安全研究センター. Nuclear Safety Research Center, Japan Atomic Energy Agency.

キーワード：フミン酸，コロイド，カラム試験，ガラスビーズ，破過曲線，濾過

結果と考察

Fig.2.に代表的な溶液条件におけるHA溶液の破過曲線を示す．縦軸は流出するHAの流入量に対する濃度割合（以下，相対濃度），横軸はカラム内の間隙体積に対する流入液の体積比を表すポアボリュームである．白抜き点は硝酸イオン，影付き点は凡例で示したイオン強度におけるHAの破過曲線である．(A)はNa共存，pH5における高分子量HAの破過曲線である．Na濃度が 10^{-3} M～0.1 Mの範囲では，HAの流出応答は硝酸イオンとほぼ一致している．一方，0.5 Mと高いNa濃度になると，曲線の立ち上がり後，相対濃度は1に達しなかった．即ち，HAの濾過が生じている．これは，共存イオンの増加により，ガラスビーズとHA間の静電的反発力が遮蔽され，沈着が促されたためと考えられる．(B)は，(A)に対して，pHを3に変えた実験結果である．Na濃度が0.5 Mの条件では，わずかに流出した後，HAの流出は検出されなかった．これは， H^+ の増加により，HAの解離基が H^+ を取り込み，荷電量が減少することで凝集体が形成され，間隙を閉塞し，後続のHAが次々と捕捉されていったためと考えられる．(C)は，(B)に対して，低分子量HAに変えた実験であるが，0.5 M Naで約50%が濾過される結果となった．(B)との比較から，分子量が高いほど，捕捉されやすいと推察される．(D)は，共存イオンが Ca^{2+} のときの破過曲線である． 10^{-3} Mの低いイオン強度で濾過が観察され， 5×10^{-3} M以上では閉塞が確認された．Na溶液系に比して，低いイオン強度で濾過が生じたことは，Shulze-Hardy則に対応する結果である．

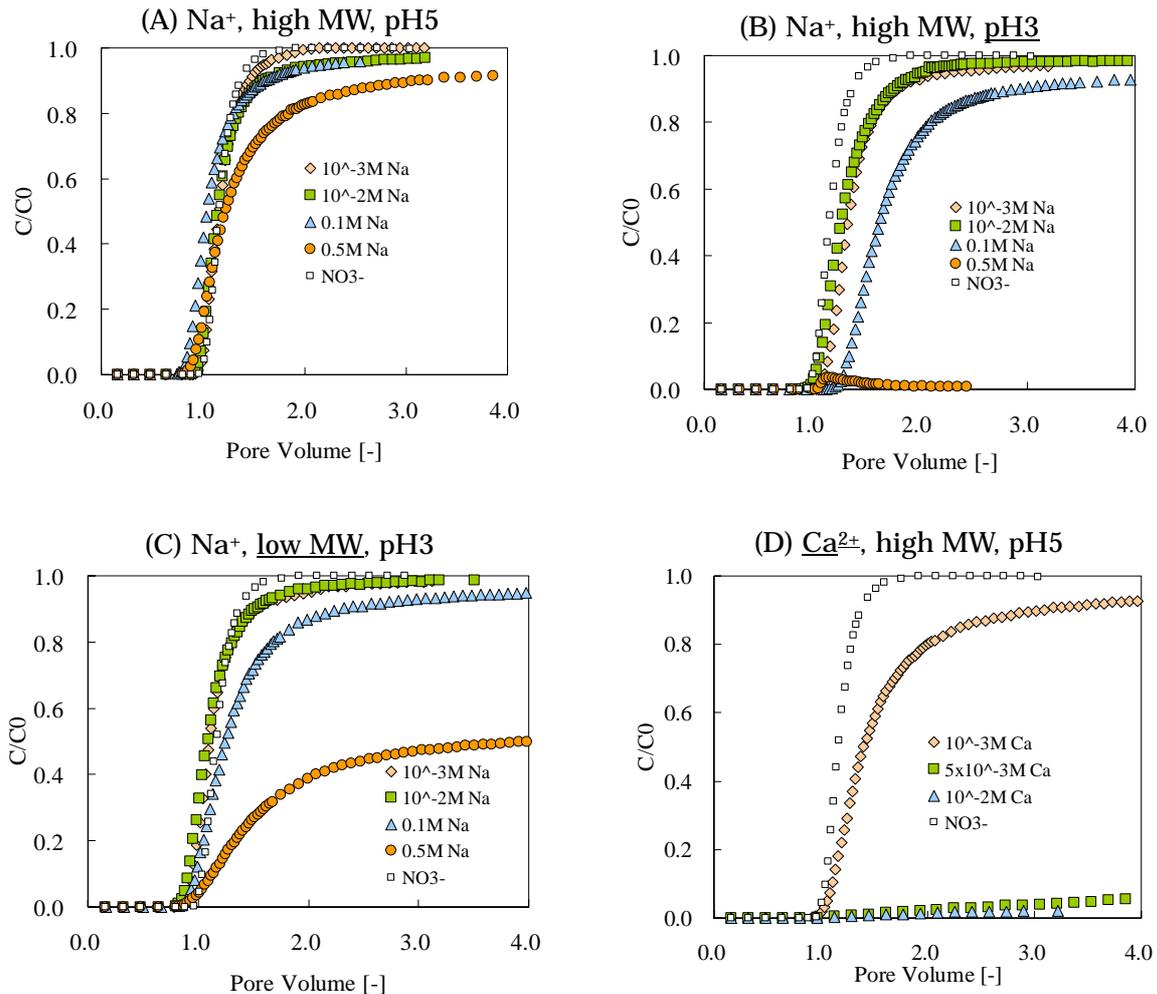


Fig.2. 様々な溶液条件におけるフミン酸の破過曲線．
Breakthrough curves of humic acid with various solution chemistry.