

カオリナイト粒子に対するフミン酸吸着に与えるpHと溶存Al³⁺の影響 Effect of pH and dissolved Al³⁺ on the adsorption of humic acid onto kaolinite particle

白鳥克哉，足立泰久

SHIRATORI Katsuya, ADACHI Yasuhisa

1. はじめに 粘土粒子は土壤中で難水溶性の汚染物質の輸送担体として働くため、その移動特性が盛んに研究されている[1]。土壤中での粘土粒子の移動は、その凝集分散特性と表面荷電特性に依存することが知られている。これらの性質に影響を与える因子は多数あるが、中でも腐植物質の吸着の寄与が大きいことが報告されている。粘土粒子の移動特性に対する腐植物質吸着の影響の研究結果からもその重要性が示されており[2]、土壤中での粘土粒子の移動特性を理解するためには腐植物質の吸着挙動を評価する必要がある。

そこで本研究では、粘土粒子に対する腐植物質の吸着挙動を明らかにするために、カオリナイト粒子に対するフミン酸の吸着挙動を調べた。まず、カオリナイト粒子に対するフミン酸の吸着等温線をpHの関数としてまとめた。この際低pH条件下で、カオリナイト粒子からのAl³⁺の溶出量も測定した。次にフミン酸吸着カオリナイト粒子の電気泳動移動度を吸着量の関数として測定した結果から、フミン酸の吸着状態を考察した。

2. 試料と実験

2.1 フミン酸吸着実験 フミン酸溶液とカオリナイト懸濁液を混合して1日振とうした後、遠心分離した上澄み液中のフミン酸濃度を分光光度計で測定することで、吸着等温線を描いた。両液の混合は、混合後のカオリナイト濃度とイオン強度がそれぞれ0.2 [g/L]、 1.0×10^{-3} [M]になるように行った。また、混合液のpHが 3.4 ± 0.1 、 6.2 ± 0.2 、 10.0 ± 0.3 になるように、予めフミン酸溶液のpHをHClおよびNaOHで調節した。その後、懸濁液を3500rpmで30分間遠心分離し、孔径0.2 μmのセルロースフィルターでろ過した上澄み液の吸光度を分光光度計 (UV-1650, Shimadzu) により波長281.5 [nm]で測定した。この吸光度を、予め各pH条件下で作成した検量線よりフミン酸濃度に換算した。

2.2 Al³⁺の溶出量の検出 金属イオンがカオリナイト粒子から溶出してフミン酸吸着を促進している可能性に着目し、pH3.59とpH6.80におけるAl³⁺の溶出量を測定した。カオリナイト懸濁液の濃度とイオン強度がそれぞれ0.2 [g/L]、 1.0×10^{-3} [M]になるように、HClとNaOHを用いてpHをpH3.59とpH6.80に調節したのち、1日振とうした。その後、懸濁液を3500rpmで30分間遠心分離し、上澄み液中のAl³⁺の溶出量をプラズマ発行分光分析装置 (ICAP-575, 日本ジャーレルアッシュ) を用いて測定した。

2.3 電気泳動移動度の測定 フミン酸吸着量の測定後、遠心沈降管内の上澄み液を静かに除去し、ここに上澄み液と同じpH・イオン強度の水溶液を加え攪拌し、30分間超音波照射して懸濁液を分散させた。このフミン酸吸着カオリナイト粒子の電気泳動移動度を、限外顕微鏡式電気泳動装置 (Model502, 日本ルフト) を用いて測定した。

3. 結果と考察 Fig.1 に各pHにおけるフミン酸のカオリナイト粒子に対する吸着等温線を示す。この図より、pHの低下に伴いフミン酸の吸着量が高まること、低pH条件下においてのみ、平衡濃度の増加に対してフミン酸吸着量が上昇し続けることが示された。吸着等温線において、フミン酸吸着量が平衡濃度の増加に対して上昇し続ける結果は、イオン強度が非常に高い場合、および2価以上の金属イオンが共存する条件下で観察されている。本研究で用いた支持電解質は1価のNa⁺のみであり、この濃度は10⁻³Mに固定されているため、フミン酸の吸着量増加は支持電解質に起因したとは考えられない。そこで、Al³⁺の溶存量の測定結果(Table.1)を見ると、低pH条件下のみ、Al³⁺が溶出していることがわかる。Temminghoff et al.(1998)によれば、Al³⁺がフミン酸の凝集を促進することが報告されている[3]。このことに基づき、pH3.4±0.1において平衡濃度の上昇に伴いフミン酸の吸着量が上昇し続けたのは、カオリナイト粒子から溶出したAl³⁺がフミン酸の多層吸着を促進したためと考えられる。

Fig.2 に、フミン酸吸着カオリナイト粒子の電気泳動移動度を、フミン酸吸着量とpHの関数として示す。pH3.40±0.1においては、フミン酸吸着量の増加に対し、電気泳動移動度が一定値に収束している。この結果は、フミン酸がカオリナイト粒子から溶出したAl³⁺により多層吸着し始めると、吸着量が増加しても電気泳動移動は変化しないことを示していると考えられる。また、各pHにおける電気泳動移動度の最小値とフミン酸吸着量が0のときの電気泳動移動度との差は、pHが低い条件ほど高いことがわかる。これは、pHが低いほどフミン酸の吸着量が多いことに対応している。

参考文献

[1] 白鳥克哉,山下祐司,足立泰久(2008) : 農業農村工学会論文集, **255** , pp.9-14
 [2] Akbourn, R.A., Douch, J., Hamdani, M., Schmitz, P. (2002) : *Journal of Colloid and Interface Science*, **253**, pp.1-8
 [3] Temminghoff, E.J.M., van der Zee, S.E.A.T.M., de Haan, F.A.M. (1998) : *European Journal of Soil Science*, **49**, 617-628

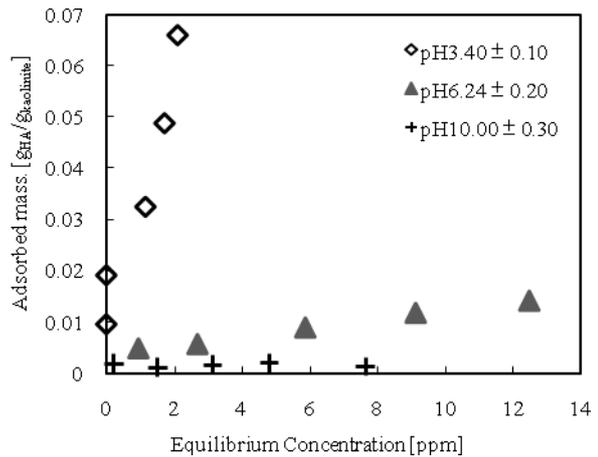


Fig.1 カオリナイト粒子に対するフミン酸の吸着等温線
Adsorption isotherm of humic acid onto kaolinite

Table.1 Al³⁺の溶出量とpHの関係

The relation between pH and concentration of Al³⁺ dissolved from kaolinite particles

pH	Al ³⁺ [M]
3.59	2.53 × 10 ⁻⁵
6.8	D.L.

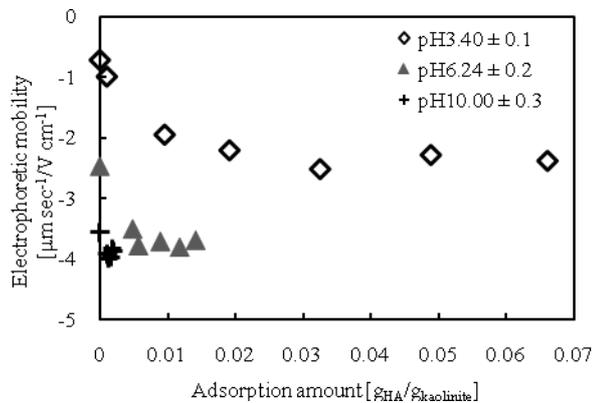


Fig.2 フミン酸吸着量とフミン酸吸着カオリナイト (HA-kaolinite) の電気泳動移動度との関係
Electrophoretic mobility of HA-kaolinite as functions of pH and adsorption amount of humic acid