

# 腐植物質および腐植物質/鉱物複合体に対する金属イオンの結合に関する研究 Metal Binding to Humic Substances and Humic Substance/ Mineral Composites

齊藤拓巳  
Takumi Saito

人類の諸活動によって環境中に放出される有害な化学物質（重金属，放射性核種，疎水性有機化合物，*etc.*）が我々の社会に与えるリスクを評価するためには，汚染物質の放出源および放出量の特定，生体への影響評価に加えて，放出源から我々の生活圏に至る経路において，汚染物質が時間・空間にわたってどのように移動するのかということを理解する必要がある．環境中に放出された化学物質は単独で存在する訳ではなく，絶えず周囲に存在する様々な物質と化学反応を繰り返している（図 1）．そして，汚染物質の移行や毒性を評価する上で，その物質がとる化学形態の分布（化学種分布）に関する情報が重要となる<sup>1</sup>．例えば，土壌や地下環境を構成する鉱物への吸着や水環境中に安定に分散する有機・無機コロイドへの結合によって，汚染物質の移行は遅延あるいは促進される．また，生体内への汚染物質の取り込みが，汚染物質の全濃度ではなく，結合・吸着していない（フリー）濃度に依存することも知られている．

腐植物質は動植物の遺骸が分解・縮合する過程で生じる難分解性の有機物の総称であり，酸および塩基への溶解性から，フミン（腐植）酸，フルボ酸，ヒューミンの3つに分類される．近年の各種分析手法の進歩から，腐植物質が，比較的小さな有機分子が弱い相互作用（水素結合や疎水性結合，*van der Waals* 相互作用）によって3次元のかつランダムに結合した，大きさ数 nm，分子量数万程度の有機コロイド（高分子）であるとされている<sup>2</sup>．汚染物質，特に，金属イオンとの相互作用の点から腐植物質の構造を見ると，腐植物質の炭素骨格上には，カルボキシル基（ $R-COOH$ ）やフェノール基（ $R-OH$ ）のような金属イオンの結合に対して活性な官能基が多数分布しており，その量は数 meq/g と，人工のイオン交換樹脂に匹敵する．本講演では，このような腐植物質への金属イオンの結合を対象に，その評価方法や結合量の各種環境条件への依存性，結合の熱力学モデルについて概観する．

腐植物質に対する金属イオン結合量の定量的評価は，水相中の結合していないフリーの金属イオン濃度を測定し，全金属イオン濃度との差をとることで求められる．そのため，透析や限外ろ過等の分離手法によって腐植物質を水相から物理的に除いた後に，金属イオン濃度を測定するか，あるいは，イオン選択性電極等の電気化学的手法により，直接フリー濃度を測定することが行われる．特に，後者の方法は，適用可能な金属イオンの種類は限られるものの，不完全な分離による系統

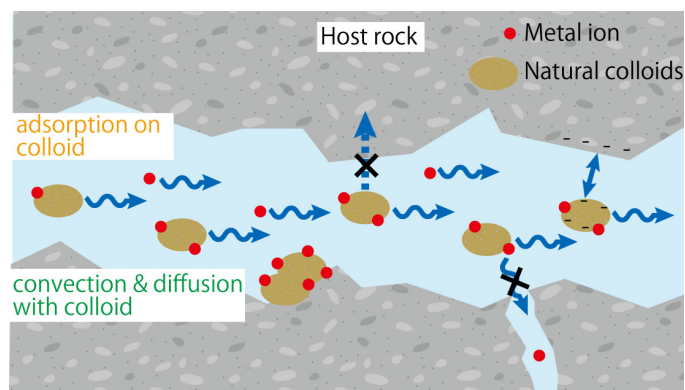


図 1. 天然コロイド共存系における有害金属イオンの環境挙動の概念図．

Fig. 1. Schematic representation of the dynamic speciation of toxic metal ions in the presence of natural colloids.

誤差の影響無しに、幅広い条件で結合量を評価可能であり、主に、2 価の遷移金属の結合量評価に用いられている。このようにして得られた腐植物質に対する金属イオンの結合量は、金属イオン濃度、pH、イオン強度等の環境条件に依存する。結合量の金属イオン濃度依存性は Henry 則や Langmuir あるいは Freundlich の等温式で表されるような単純なものではなく、腐植物質の金属イオンに対する親和性が連続的に変化することを示唆している。一方、結合量の pH 依存性は、溶液中の  $H^+$  と金属イオンの交換のプロセス、つまり、結合反応の化学量論性に対応し、pH の増加と共に、結合量は増加する。また、イオン強度依存性は負に帯電した腐植物質分子と正に帯電した金属イオンの静電的な相互作用に起因し、イオン強度の増加に伴って、結合量は減少する。

このような腐植物質に対する金属イオンの結合を表すための熱力学モデルは、背後にある物理化学的なメカニズムや腐植物質の特性に立脚したものであると同時に、結合量を一組のパラメータセットによって幅広い環境条件下において表すことが出来る必要がある。結合のモデル化において考慮すべき点としては、(i) 金属イオンに対する親和定数の分布、(ii) 反応の化学量論性、(iii) 他のイオンとの競合、そして、(iv) 静電相互作用である。現在幅広く用いられている結合モデルは、(i)において、親和定数分布を連続的なものとして捉えるか、あるいは、離散的なものとして捉えるかという点で大別される。いずれの場合も、金属イオンが腐植物質の官能基に、ある化学量論比で、他のイオンと競合的に結合すると考えるが、前者の場合は、そのような個々の官能基に対する金属イオンの結合（等温）式に連続的な親和定数分布を掛けて、積分することで得られる積分型の結合式として定式化される。一方、後者においては、異なる親和定数を有する官能基レベルでの結合式の線形結合として、全結合量が定式化される。腐植物質と金属イオン間の静電相互作用は、腐植物質の電荷の空間分布から計算される電位を通して、腐植物質近傍における金属イオン濃度を考えることで取り入れられる。このように、上記(i)から(iv)を考慮した結合の式と静電相互作用モデルを組み合わせることで、実環境中で想定されるような pH、イオン強度の範囲における金属イオンの結合量を表すことが可能となる。

以上のような描像は、様々なレベルにおける不均質性を有する腐植物質に対する金属イオンの結合の静的かつ平均的な側面である。また、実環境中では、腐植物質自身も鉱物表面を始め他の環境構成成分と相互作用をしており、そのような相互作用によって金属イオンの結合が影響を受けることも知られている<sup>3,4</sup>。そこで、講演では、金属イオンの結合の腐植物質サイズ依存性といった不均質性や結合に伴う腐植物質粒子の凝集といった動的側面、そして、腐植物質/鉱物複合体に対する金属イオンの結合挙動のような先進的なトピックにも触れたい。

#### 参考文献

1. Buffle, J., *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*. Ellis Horwood: Chichester, 1985.
2. Sutton, R.; Sposito, G., Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (23), 9009-9015.
3. Saito, T.; Koopal, L. K.; van Riemsdijk, W. H.; Nagasaki, S.; Tanaka, S., Adsorption of humic acid on goethite: Isotherms, charge adjustments, and potential profiles. *Langmuir* **2004**, *20* (3), 689-700.
4. Saito, T.; Koopal, L. K.; Nagasaki, S.; Tanaka, S., Analysis of Copper Binding in the Ternary System  $Cu^{2+}$ /Humic Acid/Goethite at Neutral to Acidic pH. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (13), 4886-4893.