

ガラスビーズ充填カラムでのフミン酸の沈着に対する分画分子量および NaCl 濃度の影響 Effects of its Molecular Size and NaCl Concentration on Deposition of Humic Acid in Columns Packed with Glass Beads

○田邊洋祐* 山下祐司** 足立泰久*

Yosuke TANABE, Yuji YAMASHITA, Yasuhisa ADACHI

はじめに

地下水・土壌中に遍在する溶存有機物は、難溶性の有害化学種の輸送機構に大きな影響を及ぼす[1]。自然界中の溶存有機物の大部分は、分解過程において生化学的に特定できない様々な有機分子の複合混合物であり、腐植物質と呼ばれる。腐植物質は酸・塩基に対する溶解性によって、フミン酸、フルボ酸あるいはヒューミンに分類される。この操作から、フミン酸は pH 2 を境界に酸性側で懸濁態、弱酸性からアルカリ性側にかけて溶存態と、その存在形態を化学的条件の変化に応じて大きく変える画分であると定義される。また、フミン酸は分画分子量の違いで、分子サイズのみならず、分子内に分布するカルボキシル基やフェノール性水酸基などの官能基割合が大きく異なることも知られている。このようなフミン酸の特性は、荷電量を決定する pH と荷電表面間の相互作用を制御するイオン強度を変数として、その表面荷電特性と凝集分散特性の関係が調べられてきたが[2,3]、水理学的な移動特性についてはあまり研究されてきていない[4]。

そこで本研究では、分子量分画した2種類のフミン酸を用い、酸性条件下で NaCl 濃度を様々に変化させたときのガラスビーズ充填カラムにおけるフミン酸の移動現象をコロイド安定性の観点から解析した。

実験手法

フミン酸は Aldrich 社から購入したものを精製し、球形タンパク質相当の分子量が 30,000 - 100,000 Daltons および 100,000 - 300,000 Daltons になるよう限外濾過膜 (Centricon-Plus, Millipore) で分画した。カラム充填材には、界面活性剤および酸化剤で十分に洗浄した直径 0.25 mm のガラスビーズを用いた。フミン酸溶液および NaCl 溶液は pH 3 となるよう HCl 溶液で調整した。実験手順を以下に示す。直径 1.2 cm, 高さ 5 cm のガラスカラムにガラスビーズを飽和充填した。次に、既知濃度の NaCl 溶液をカラム下端から流し入れ、カラム内の溶液条件を一定に

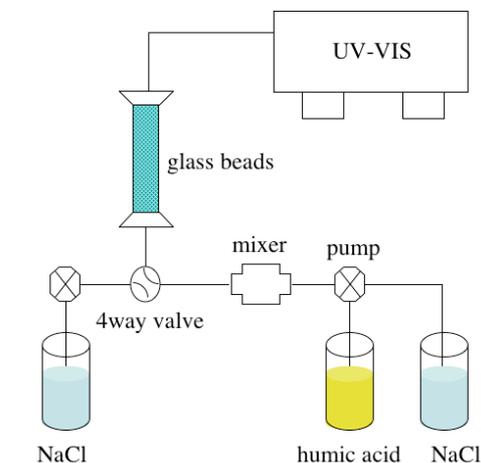


Fig1. Composition of experimental instruments

した。その後、同じ塩濃度になるようフミン酸溶液と NaCl 溶液がカラム直前で攪拌された混合溶液に切り替え、カラム上端から流出するフミン酸濃度の経時変化を波長 250 nm における吸光度変化として紫外可視分光光度計 (UV-1650PC, Shimadzu) を用いて測定した。流入フミン酸濃度は 5 mg/L, 流入流量は 3.4 mL/min. とした。

* 筑波大学大学院生命環境科学研究科 Graduate School of Environmental Science, Tsukuba University

**東京大学大学院工学系研究科 School of Engineering, University of Tokyo

キーワード：フミン酸, 沈着, コロイド, カラム実験, 破過曲線

実験結果と考察

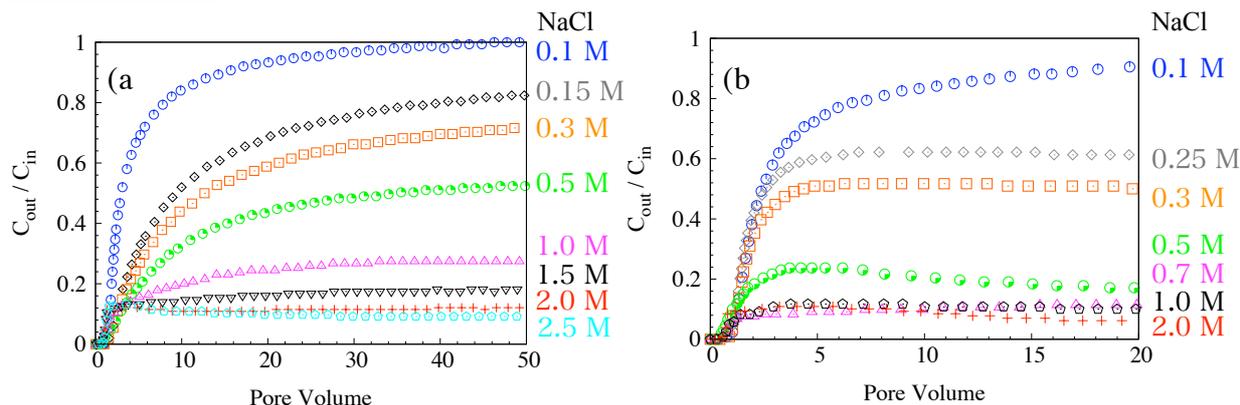


Fig2. Breakthrough curves of humic acid (a) 30,000 - 100,000 Da, (b) 100,000 - 300,000 Da

Fig.2 に、様々な NaCl 濃度における分画分子量の異なるフミン酸の破過曲線を示す。横軸はカラム内の間隙体積を 1 とした場合における流入液量である Pore Volume, 縦軸は流入濃度(C_0)に対する流出濃度(C)の比である相対濃度 (C/C_0) である。Fig.2 より、両分画分子量において、フミン酸の C/C_0 がほぼ一定の値に到達すること、塩濃度の増加と共にその値が減少していることが確認された。これは塩濃度が高いほどフミン酸がガラスビーズに沈着し易いことを示しており、塩濃度の増加によりフミン酸とガラスビーズ間の静電的反発力が弱まったことを表している。また、同じ塩濃度に対して、分子量の小さいフミン酸は分子量の大きいフミン酸よりも沈着しにくいことが示された。

カラム実験の結果から、以下の式を用いて無次元沈着速度係数(η)を求めた。

$$\eta = -\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \frac{2}{3} \frac{a_c}{(1-f)^{1/3}L}$$

ここで、 C/C_0 は破過曲線が一定となった時点での値、 a_c はガラスビーズの直径 (2.5×10^{-4} m), f はカラム間隙率(0.39), L はカラムの高さ (5×10^{-2} m) である。 η は充填材 1 個当たりのフミン酸の捕捉効率に相当する。Fig.3 に、 η を NaCl 濃度の関数として示す。両フミン酸ともに、ある NaCl 濃度までは直線性を示し、閾値を超えると η の値は一定となった。この塩濃度は臨界沈着濃度(CDC)と呼ばれる。それぞれの CDC は、分子量の小さいフミン酸で約 1.6 M, 分子量の大きいフミン酸では約 0.7 M となった。以上のことより、フミン酸の沈着過程がコロイド安定性に定性的に従うこと、分子量が小さいほどガラスビーズ表面に沈着しにくいことが明らかとなった。

—引用文献—

- [1] Stevenson, F.J. (1994): "Humus Chemistry: genesis, composition, reactions", John Wiley & Sons
- [2] Tombacz, E., Meleg, E. (1990): *Org. Geochem.*, 15, 375
- [3] Weng, L., Temminghoff, E.J.M., van Riemsdijk, W. H. (2002): *Europ. J. Soil Sci.*, 53, 575
- [4] Weng, L., Fest, E.P.M.J., Fillius, J., Temminghoff, E.J.M., van Riemsdijk, W.H. (2002): *Environ. Sci. Tech.* 36, 1699

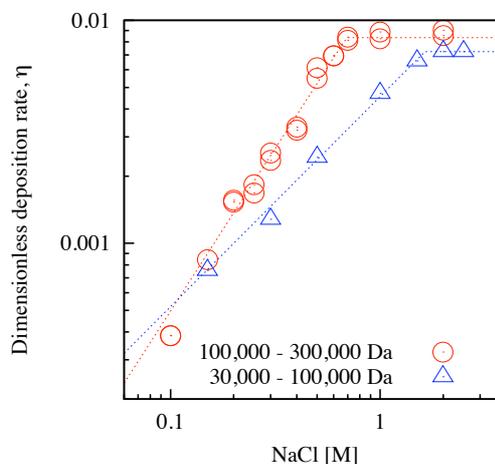


Fig.3 Single collector efficiency of humic acid as a function of NaCl concentration.