

化学的擾乱による砂充填カラムからのフミン酸吸着カオリナイト粒子の剥離に対する考察 Release of kaolinite particles coated with humic acid from sand column by chemical perturbation

○白鳥克哉, 足立泰久

SHIRATORI Katsuya, ADACHI Yasuhisa

1. はじめに 腐植物質-粘土粒子複合体は土壌に遍在し高い吸着能を有しているため、土壌中において化学物質の輸送担体として重要な役割を果たしている。そのため、近年これら腐植物質-粘土粒子複合体の輸送担体としての性質、すなわち多孔質媒体中での移動特性が数多く研究されている。天然土壌中でのコロイド粒子による汚染物質の担体輸送は、多孔質媒体による粒子の捕捉と、捕捉されている粒子の剥離に依存することが知られている^[1]。しかし、腐植物質-粘土粒子複合体の多孔質媒体中の移動特性として、捕捉挙動に関する研究例はいくつかあるが^[2]、剥離挙動の研究例はない。

そこで、本研究では腐植物質-粘土粒子複合体の多孔質媒体中での剥離を明らかにする目的で、化学的擾乱による砂充填カラムからのフミン酸吸着カオリナイト粒子の剥離挙動を観察し、その結果をカオリナイト粒子単体の場合と比較した。

2. 実験方法

2.1 試料の作製方法 白鳥ら^[2]の方法に従い、Na型カオリナイト懸濁液(以下 Bare Kaolinite)と、この試料に Aldrich 社製の分子量分画 100-300kDa のフミン酸を吸着させたフミン酸吸着カオリナイト懸濁液(HA-Kaolinite)を作製した。両試料ともに、カオリナイト濃度とイオン強度がそれぞれ $1.6\sim 2.0\times 10^{-1}$ [g/L]、 10^{-3} [M]になるように調整した。

2.2 カラム実験 白鳥ら^[3]と同様の方法で精製した豊浦砂を充填したカラムに、下記の工程(1)~(4)の操作により両試料を捕捉・剥離させ、その挙動を分光光度計による流出液中の粒子濃度測定から観察した(Fig.1)。

(1)カラム内の溶液化学性の平衡確認；通水する懸濁液と同様のイオン強度・pHの水溶液を通水し、流出液のイオン強度・pHが変化しないことを確認した。

(2)粒子捕捉過程；懸濁液を 1 Pore Volume 通水し、粒子の捕捉挙動を観察した。

(3)非捕捉粒子の洗い流し；通水した懸濁液と同様のイオン強度・pHの水溶液を 3 Pore Volume 通水し、カラム内に捕捉されなかった粒子を洗い流した。

(4)粒子剥離過程；通水溶液を、(4.1)イオン強度 10^{-4} [M]、通水懸濁液と同じ pH の水溶液、(4.2) 10^{-4} [M] の NaOH 水溶液、と段階的に切り替え粒子剥離を誘発し、その挙動を観察した。

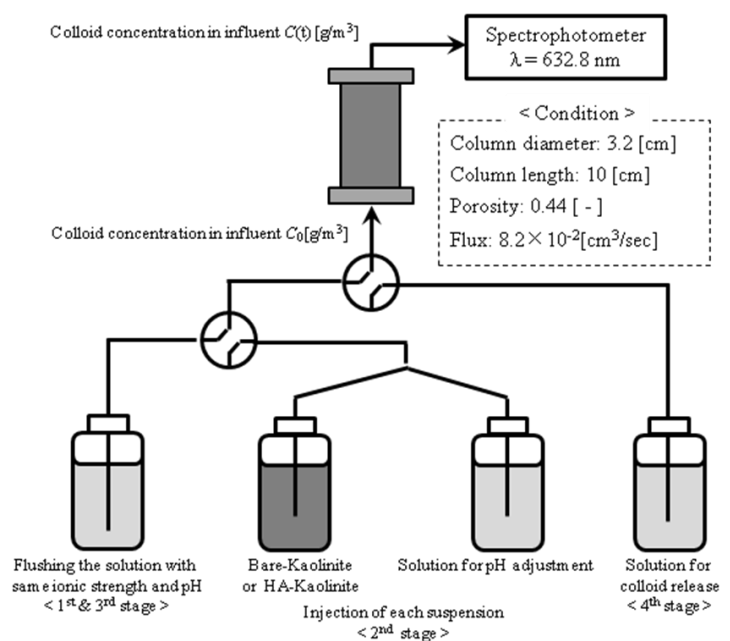


Fig.1 カラム実験の概略図
Schematic drawing of column experiment

3. 結果と考察

3.1 剥離挙動に対する化学的擾乱の寄与

Fig.2 に粒子剥離過程における流出液中の粒子濃度の経時変化を示す。イオン強度の低下による粒子剥離量よりも pH の上昇による粒子剥離量の方が非常に多い。この傾向は、フミン酸吸着の有無、捕捉過程における懸濁液の pH によらず確認できた。よって、以下では pH 上昇によって誘発される剥離挙動についてのみ考える。

3.2 粒子剥離に対する吸着フミン酸の影響

Fig.3 に粒子剥離過程におけるカラム内粒子残存率の経時変化を示す。尚、縦軸は時刻 t におけるカラム内の粒子残存量 $S(t)$ を粒子剥離過程開始前の初期粒子残存量 S_0 で除した値である。

上述したように、粒子剥離に対する寄与は pH 上昇の方が高いため、高 pH 溶液を通水した際の剥離挙動のみを示してある。捕捉過程の pH にかかわらず、Bare Kaolinite に比べ HA-Kaolinite の方が剥離しにくいことがわかる。Shiratori et al.(2007)は、粒子-マトリクス表面間の反発力が高いほど機械的捕捉による粒子捕捉割合が増えること、機械的に捕捉された粒子の化学的擾乱による剥離が起きにくいことを示した。この結果と、フミン酸吸着によりカオリナイト粒子の負荷電量が増えるという報告^[2]に基づけば、フミン酸吸着により粒子-砂表面間の反発力が高まり、機械的に捕捉される粒子の割合が増えるため、HA-Kaolinite の方が剥離しにくくなったと考えられる。

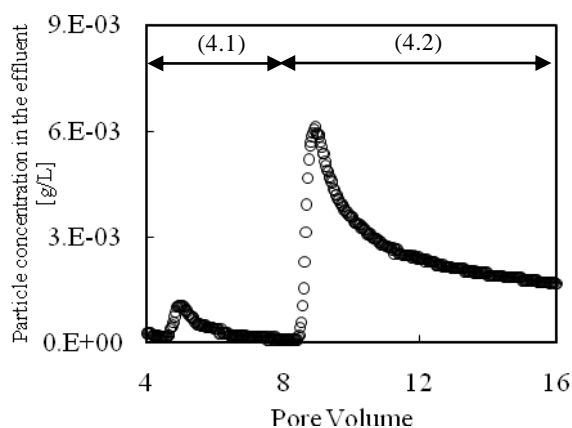


Fig.2 pH6.2 で捕捉された HA-Kaolinite の剥離挙動 (4.1)イオン強度低下、(4.2)pH 上昇、による剥離
Change of particle concentration in the effluent as a function of elapse time in the case of HA-Kaolinite captured at pH 6.2
Release by (4.1)decrease in ionic strength, (4.2)increase in pH

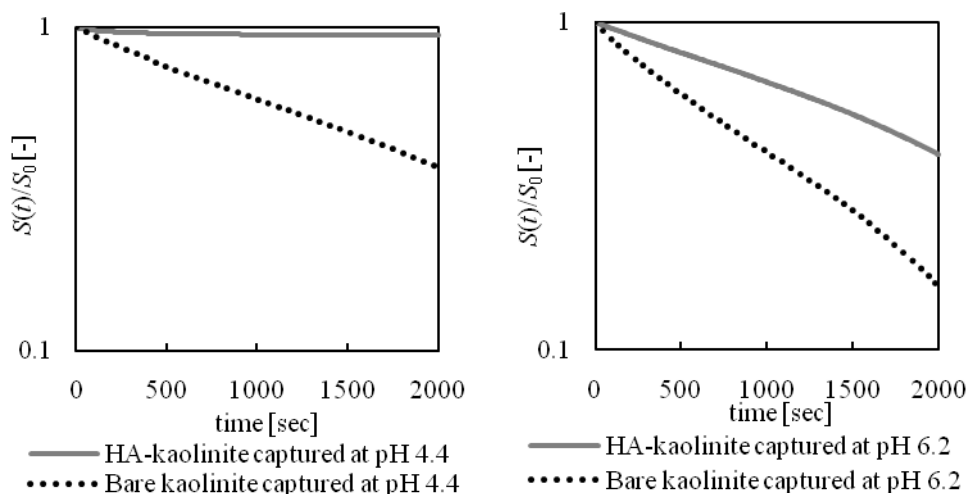


Fig.3 粒子残存率の経時変化 捕捉過程の pH が (a)4.4 の場合、(b)6.2 の場合
Change of remaining ratio of the particles in the column as a function of elapse time.
In cases of (a) pH 4.4 and (b) pH 6.2 in 2nd stage.

参考文献

- [1] Kretzschmar R., Borkovec M., Grolimund D., Elimelech M. (1999) : *Advances in Agronomy*, 66:121-194
- [2] 白鳥克哉, 足立泰久(2010) : 農業農村工学会論文集, **265**, pp.41-45
- [3] 白鳥克哉, 山下祐司, 足立泰久(2008) : 農業農村工学会論文集, **255**, 9-14
- [4] Shiratori K., Yamashita Y., Adachi Y.(2007) : *Colloids and Surfaces A*, **306**, 137-141