腐植物質がシリカ粒子の凝集に与える影響
Effect of Humic Substances on the Aggregation of Silica Particles

○阿部勉，小林怜美，小林幹佳
○Tsutomu Abe, Satomi Kobayashi, Motoyoshi Kobayashi

1. はじめに

自然水中に存在する天然コロイド粒子は物理的及び化学的な要因によって分散・凝集を繰り返す。天然コロイド粒子の凝集を理解することは、水環境中における物質移動を正しく評価する上で重要である。自然水中には至るところに天然有機物（Natural Organic Matter, NOM）が存在している。NOM の大半は腐植物質と多糖類により構成され、炭素循環を理解する上で不可欠な要素である。また、NOM は容易に粒子表面に付着し、粒子表面の荷電特性を変化させる。これまで、多糖類の１種であるアルギン酸とカルシウムの添加によりシリカ粒子の凝集が促進され、アルギン酸とカルシウムに加えてさらにもう１つの塩を添加した場合は凝集の促進が妨害されることがわかっている（阿部，小林，2009)。しかし、腐植物質がコロイド粒子の凝集に与える影響は十分には理解されていない。そこで本研究では、カルシウムともう１つの塩の添加が腐植物質存在下でのシリカ粒子の凝集に及ぼす影響を調べることを目的とした。

2. 試料および実験方法

2.1. 試料

標準コロイド粒子として日本触媒製 KE-P10 シリカ(SiO_2)を用いた。SiO_2は石英や粘土鉱物などの主成分であるためシリカ粒子は自然水中のコロイド粒子のモデルといえる。また、シリカ粒子は通常の pH では負に帯電している。粒子直径は動的光散乱法によって測定し、平均直径は 0.15μm である。実験には腐植酸として国際腐植物質学会の標準試料である Suwanee River Humic Acid(HA)とフルボ酸として Suwanee River Fulvic Acid(FA)を用いた。凝集を誘発する凝集剤として、単純塩を使用した。使用した塩は KCl、$CaCl_2$、$MgCl_2$の３種である。

2.2. 実験方法

コロイド粒子は凝集の進行に伴って粒子直径を増加させる。本実験ではシリカ粒子懸濁液に単純塩と腐植物質を加えて凝集を誘発させた。凝集による粒子直径の経時変化は動的光散乱法(Dynamic Light Scattering, DLS)によって測定した。粒子直径の経時変化から求められる粒子直径の変化速度を凝集速度 dd/dt(nm/s)とし、これにより凝集過程を評価した。測定には MALVERN 社製 Zetasizer – NANO zs を用いた。

次に実験手順を記す。分光光度計用のプラスチックセルにシリカ粒子懸濁液、純水、腐植物質、塩溶液の順で添加し、合計 2ml になるように調節した。二種類の塩溶液を加える場合は、あらかじめ混合した溶液を添加した。溶液の混合後、セルを Zetasizer－NANO zs にセットし、凝集速度(dd/dt)を測定した。シリカ粒子懸濁液、腐植溶液、塩溶液の各試料は粒径の測定前に恒温水槽に浸し、25℃に設定した。

岩手大学農学部
*Faculty of Agriculture, Iwate University
キーワード：コロイド、シリカ、フルボ酸、腐植酸、凝集速度

3. 結果及び考察

実験により得られた相対的な凝集速度の変化を Figs.1,2 に示す。Figs.1,2 における点線は基準とした急速凝集領域(0.1M $CaCl_2$)における凝集速度$(dd/dt)_{salt}$を表している。また、Fig.2 における実線は HA と $CaCl_2$ を混合した場合の凝集速度を示している。

3.1.フルボ酸(FA)及び腐植酸(HA)が凝集速度へ与える影響

シリカ粒子の濃度 C_{si} を 0.40mg/L、$CaCl_2$ 濃度を急速凝集領域にある 0.10mol/L に固定し、FA 及び HA の濃度 C_{FA}, C_{HA} をそれぞれ変化させた実験結果を Fig.1 に示す。FA を添加した場合、凝集速度は急速凝集領域における凝集速度$(dd/dt)_{salt}$と同じであり、凝集に影響を与えていないことがわかる。FA は親水性であるため、カルシウムとゲルを形成しにくいと考えられる。FA の存在下では凝集が促進されないため、2 種の塩を添加する実験は省略した。HA を添加した場合は添加濃度の増加に伴い、凝集速度が増加している。これは HA とカルシウムがミクロゲルを形成し、粒子を架橋結合したためと考えられる(Chen and Elimelich, 2007)。

3.2.腐植酸(HA)存在下におけるシリカ粒子の凝集に 2 種類の塩の添加が与える影響

シリカ粒子の濃度 C_{si} を 0.40mg/L、$CaCl_2$ 濃度を 0.10mol/L、HA 濃度を 4.0mg/L に固定し、KCl 及び $MgCl_2$ の濃度を変えてそれぞれ添加した結果を Fig.2 に示す。2 種類の塩を添加した場合は、$CaCl_2$ のみを添加した場合の凝集速度よりも凝集速度の減少が見られた。また、マグネシウムはカリウムより、少ない量で凝集を妨害する効果があることがわかる。これは HA とカルシウムにより形成したゲルの形成が妨害されたためと考えられる。注目すべき点はマグネシウムとカリウムで凝集妨害効果に差があることである。カルシウムと同じ価数であるマグネシウムのほうが、カルシウムと置き換わりやすいため、カリウムより少ない量でゲルの破壊が起きると考えられる。

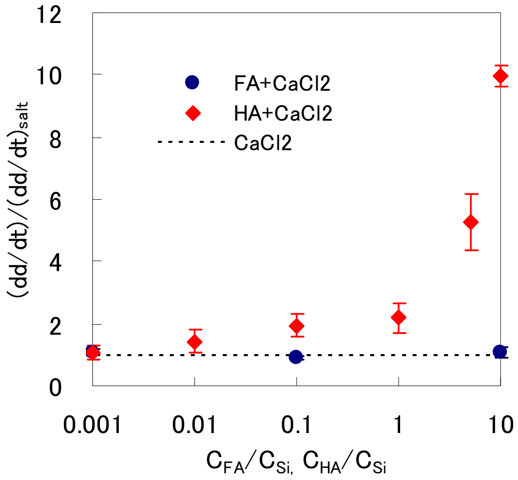

Fig.1 凝集速度と FA, HA 濃度の関係
Aggregation rate vs. FA, HA concentration

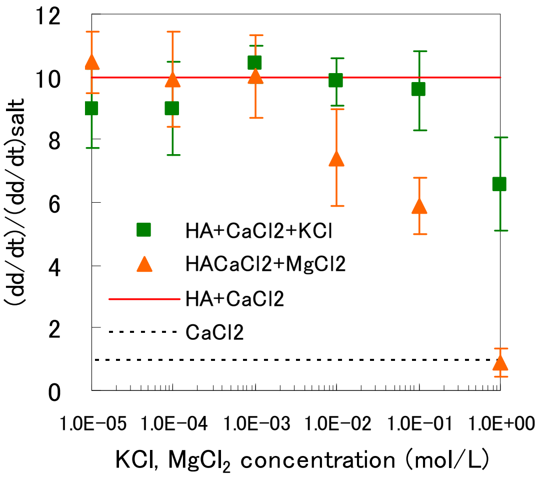

Fig.2 凝集速度と KCl, $MgCl_2$ 濃度の関係
Aggregation rate vs. KCl, $MgCl_2$ concentration

参考文献

・阿部, 小林 (2009) 平成 21 年度農業農村工学会大会講演会講演要旨集
・K. L. Chen and M. Elimelech (2007) Journal of Colloid and Interface Science 309, 126-134