

合成イモゴライトの表面荷電特性に対するフミン酸の影響 Effect of humic acids on surface charge property of synthetic imogolite

○梅本陽平，足立泰久，山下祐司

Yohei Umemoto, Yasuhisa Adachi, Yuji Yamashita

1. はじめに

イモゴライトは、火山灰土壌を構成する主な粘土鉱物である。イモゴライトは長さ数十 nm~数 μm の繊維状ナノチューブ鉱物である。その断面は Fig.1 に示すように外径 2 nm，内径 1 nm の円筒状で，内側に SiOH 基を，外側に AlOH 基を有する¹⁾。

イモゴライトは実際の土壌環境中では土壌有機物であるフミン酸と相互作用し，イモゴライト-フミン酸複合体として存在すると考えられる。

すなわち，火山灰土壌の特性はこの複合体により特徴づけられる。白鳥ら²⁾は，土壌から採取・精製したイモゴライトを用いて，イモゴライト-フミン酸複合体の電気泳動移動度（以下，EPM）を測定した。その結果，添加フミン酸濃度の増加に伴ってイモゴライトの EPM の符号が正から負に反転することが明らかとなった。しかし，精製により得られるイモゴライトは不純物を含んでおり，純粋な系として評価ができていない可能性がある。そこで本研究では，化学合成で得られるイモゴライトを用いて不純物の影響を排除した上で，イモゴライト-フミン酸複合体の表面荷電特性を評価した。

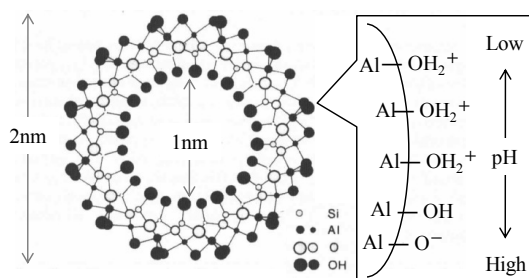


Fig.1 イモゴライトの構造モデル
Structural modeling of imogolite.

2. 試料とその調整方法

実験に使用したイモゴライトは急速混合法³⁾により合成した。0.2 M AlCl_3 水溶液と 0.1 M Na_4SiO_4 水溶液 250 mL を混合し，90 分攪拌した。このとき， Na_4SiO_4 水溶液は混合時の OH/Al 比が 2.4 になるようにあらかじめ NaOH 水溶液を添加して調整した。攪拌後の溶液を透析用セルロースチューブ（ヴィスキングチューブ 日本メデカルサイエンス）に封入し 72 時間透析を行い，その後テフロン容器に移して 100°C で 120 時間加熱した。加熱後の溶液を透過型電子顕微鏡（H-7650 日立ハイテクノロジーズ）で

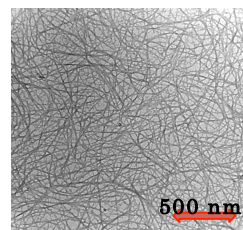


Fig.2 イモゴライトの電顕写真
Transmission electron micrograph of imogolite.

撮影した写真を Fig.2 に示す。この写真から，生成物は不純物を含まない純粋なイモゴライトであ

ることが示された。実験に供したフミン酸として、フミン酸ナトリウム (Aldrich, Lot No.04607BI) を Vermeer らの方法⁴⁾に基づいて精製したものをを用いた。

3. 実験方法

50 mg/L のイモゴライト懸濁液 5 mL に、濃度を調整したフミン酸溶液を等量添加した。このとき、イオン強度は 10 mM NaCl で一定とし、pH 調整剤として HCl, NaOH を使用した。混合溶液は、吸着反応を平衡化させるために 24 時間攪拌し、攪拌終了後 10 分間超音波を照射して分散処理を行った。分散処理後のイモゴライト・フミン酸複合体の EPM を Zetasizer NANO-ZS (Malvern) により測定した。また、イモゴライトのみの EPM も併せて測定した。

4. 結果と考察

Fig.3 に、合成イモゴライトにそれぞれ 0, 50, 100 mg/L のフミン酸を添加したときの EPM の pH 依存性を示す。比較として、天然土壌から採取・精製し、脱鉄処理を施さなかったイモゴライト (以下、非脱鉄天然イモゴライト) の結果²⁾も示す。非脱鉄天然イモゴライトの EPM の符号が pH11 付近で反転し負の値をとるのに対し、合成イモゴライトでは pH11 以上でも EPM の符号は反転しなかった。このことから、非脱鉄天然イモゴライトの荷電反転はイモゴライトに付着している鉄酸化物粒子に由来していると考えられる。

フミン酸を添加した場合、pH5 付近で等電点が現れ、さらに中性～アルカリ性領域で EPM は負の値を示した。これは、-COOH 基 (pKa=3.7) や-Ph-OH 基 (pKa=6.6) などの弱酸官能基を有するフミン酸がイモゴライト表面に吸着してイモゴライト表面の荷電特性を変化させたためであると考えられる。以上より、イモゴライトは pH4~11 の範囲で正の EPM の値を示すが、鉄酸化物粒子、あるいはフミン酸を吸着し複合体を形成することで符号が反転し負の値を示すことが確認された。

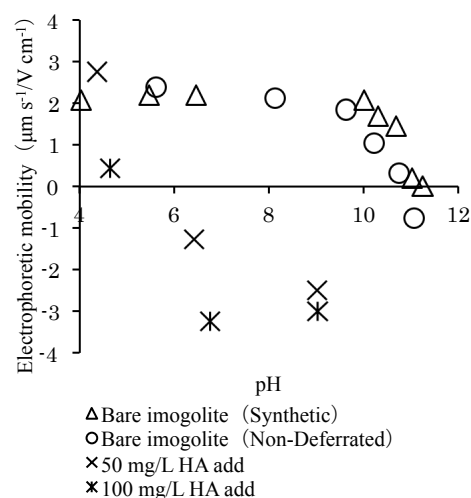


Fig.3 フミン酸添加による電気泳動移動度の変化
Electrophoretic mobility of imogolite as a function of pH and concentration of humic acid.

<参考文献>

- 1) P.D.G. Cradwick et al. (1972) Nat.Phis.Sci., 240, 187-189.
- 2) 白鳥克哉, 志村友美, I.Toth, E.Tombacz, 足立泰久 (2009) 日本腐植物質学会第 25 回講演会要旨集, 43-44.
- 3) 鈴木正哉 (2007) 粘土科学, 第 46 巻, 第 2 号, 112-119.
- 4) A.W.P.Vermeer, W.H.van Riemsdijk, L.K.Koopal (1998) Langmuir, 14, 2810-2819.