

イモゴライト-フミン酸複合体膜に対する水の接触角の フミン酸吸着量および pH 依存性

Contact angle of water droplet onto imogolite-humic acids complex membrane:
effects of adsorption mass of humic acids and pH

○山下祐司, 梅本陽平, 足立泰久

Yuji Yamashita, Youhei Umemoto, Yasuhisa Adachi

1. はじめに

土の濡れ性は土壤中の物質移動を決定する主要因子の一つである。Yamashita *et al.* (2015) は土壌構成成分に対する水の接触角を液滴法で直接測定できる手法として、北上軽石層から分離精製したイモゴライトと腐植物質のアルカリ可溶・酸不溶成分であるフミン酸(HA)を混合した複合体膜を作製し、その濡れ性を評価した。その結果、HA 添加量の増加に伴って接触角が増大することを見出した。しかしながら、HA の添加量がイモゴライトに対する HA の吸着量と関連付けられていなかったこと、単独の pH 条件だったこと、精製イモゴライトに混入する不純物の影響を排除しきれないことなどの課題があった。そこで本研究では、化学合成で得られたイモゴライトを用いて、様々な pH 条件でのイモゴライトに対する HA の吸着実験を行った上で、HA 吸着量の関数としてイモゴライト-フミン酸複合体膜に対する水の接触角を評価した。

2. 実験材料と方法

イモゴライト：鈴木ら (2007) の方法を一部改変してイモゴライトを合成した。100 mM Na_4SiO_4 溶液 400mL と 200 mM AlCl_3 溶液 400 mL を混合し、90 分攪拌した。このとき、混合時の OH/Al 比が 2.4 となるようあらかじめ 1 M NaOH 溶液を Na_4SiO_4 溶液に添加した。攪拌後、イオン交換水で 24 時間毎に水換えしながら 72 時間透析し、テフロン容器内で 100°C 120 時間加熱した。得られた懸濁液を電子顕微鏡で観察して繊維状物質のみが見出されたことから、純粋なイモゴライトが合成されていることを確認した (図 1)。

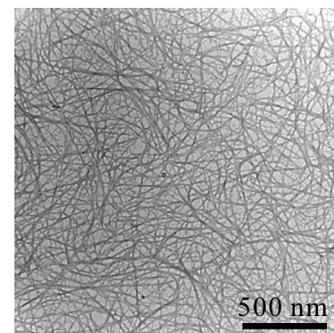


図 1. 合成イモゴライト

フミン酸 (HA)：フミン酸ナトリウム (Aldrich) を Vermeer *et al.* (1998) の方法に従って精製し、HA 溶液を得た。

イモゴライトに対するフミン酸の吸着実験：100 mg/L のイモゴライト懸濁液と様々な濃度の HA 溶液を混合して 24 時間攪拌した。このとき、各々の懸濁液・溶液はあらかじめ 10 mM NaCl でイオン強度一定とし、HCl および NaOH で pH を調整した。攪拌後に孔径 0.22 μm の濾紙で濾過し、波長 250 nm における濾液の吸光度を紫外-可視分光光度計 (UV-1650, Shimadzu) で測定した。あらかじめ作製した検量線から濾液中の HA 濃度を決定し、初期添加 HA 濃度から差し引くことでイモゴライトへの HA 吸着量を算出した。

筑波大学大学院生命環境科学研究科 (Graduate school of life and environmental sciences, University of Tsukuba)
キーワード：土壌の物理化学的性質, コロイド・粘土

イモゴライト-フミン酸複合体膜の作成：200 mg/L のイモゴライト懸濁液と様々な濃度の HA 溶液を混合して 24 時間攪拌した。このとき、各々の懸濁液・溶液はあらかじめ 10 mM NaCl でイオン強度一定とし、HCl および NaOH で pH を調整した。攪拌後に孔径 0.22 μm の濾紙で濾過し、濾物を濾紙ごと乾燥させて複合体膜を得た。

接触角の測定：複合体膜に対する水の接触角を接触角計 (DropMaster-301, 協和界面科学) で測定した。得られた複合体膜を濾紙から剥がし、両面テープでスライドガラスに固定した。装置の試料台にスライドガラスを載せ、2 μL の水滴を複合体膜上に着液させたあと、3 秒以内に水滴の画像を撮影した。得られた画像を解析して接触角を得た。

3. 結果と考察

合成イモゴライトに対する HA の吸着実験の結果を図 2 に示す。点は実測値、線はラングミュアの吸着等温式のカーブフィッティングである。pH が高いほど HA の最大吸着量が減少することが示された。高 pH 条件ほどイモゴライトの凝集束が大きくなる様子が電子顕微鏡で観察されたことから、イモゴライトの比表面積の変化が HA 吸着量に影響したと考えられる。イモゴライトに対する HA 吸着量と複合体膜の接触角の関係を図 3 に示す。HA を含まないイモゴライト膜の接触角は pH によらず約 30°であった。本研究と類似の手法で測定された種々のアルミノケイ酸塩鉱物 (ス멕タイト, カオリナイト, イライト) に対する水の接触角は 20–40°と報告されている (Shang *et al.*, 2008)。既往研究¹⁾において精製イモゴライト膜に対する水の接触角は 0°と報告したが、既往研究の実験方法に不備があったと推察される。HA 吸着量の増加にともなって接触角が増加したことから、HA 吸着により膜の疎水性が増大することが確認された。一方、HA 吸着量が等しい条件であっても pH によって接触角が異なる結果を得た。このことから、HA がイモゴライト表面に吸着するさいの溶液条件の履歴が、複合体膜の濡れ性に影響することが示された。

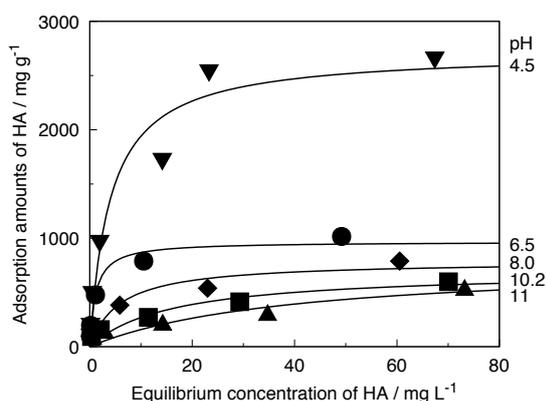


図 2. イモゴライトに対するフミン酸の吸着等温線の pH 依存性

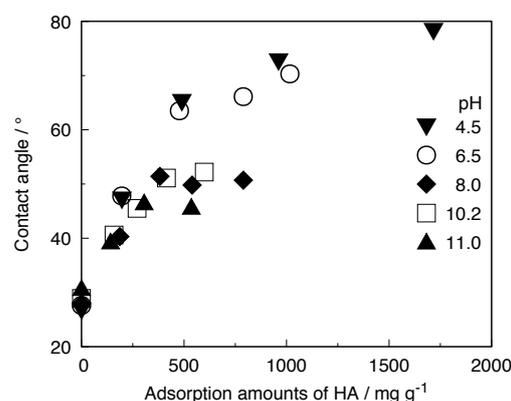


図 3. イモゴライト-フミン酸複合体膜に対する水の接触角のフミン酸吸着量および pH 依存性

4. 引用文献

1. Yamashita, Y., Kumagai, M. and Adachi, Y. (2015) *Humic Substances Research*, **11**, 1–7.
2. 鈴木ら (2007) 粘土科学, **46**, 194–199.
3. Vermeer, A.W.P. *et al.* (1998) *Langmuir*, **14**, 2810.
4. Shang, J. *et al.* (2008) *Journal of Colloid and Interface Science*, **328**, 299–307.