

吸光度法による土壌コロイドの分散凝集性評価：リン酸吸着の影響 Colloidal stability of soil colloids from absorbance measurement: The effect of phosphate adsorption

○小杉重順*, 石黒宗秀*

Shigeyori Kosugi and Munehide Ishiguro

1. はじめに

近年、土壌コロイドがキャリアとなった吸着態のリンの移動が注目されている。リン酸吸着は土壌コロイドに負荷電を与え分散凝集性を変化させることが知られている [1]。土壌コロイドへのリン酸吸着が分散凝集動態に与える影響の理論的な評価は、農地からの土の流出と、それによる水域の富栄養化を防止するために重要である。コロイド粒子の分散凝集性を評価する方法に、吸光度の経時変化による方法がある [2]。吸光度法は高価な装置を必要としない方法として期待されており、土壌コロイドを用いた既往の研究では、モンモリロナイト懸濁液への適用が報告されている [3]。本研究では、既往の研究で報告がなされていないカオリナイトやゲータイトなど、その他の土壌コロイドについて吸光度法の適用を試みた。特に、リン酸吸着と pH 変化が土壌コロイドの分散凝集性に与える影響を、ゼータ電位の測定および DLVO 理論により評価した。

2. 試料と実験方法

2. 1 試料

試料としてカオリナイト、ゲータイト、アロフェンを用いた。カオリナイトは鹿児島県入来町産のものを購入し、沈定法によりストークス径で 2 μm 以下に分画して用いた。ゲータイトおよびアロフェンは実験室で合成したものをを用いた。

得られた試料は 1M の NaCl 溶液により 3 回以上洗浄したあと、所定濃度の NaCl 溶液で 5 回以上洗浄した。その際 pH を HCl または NaOH 溶液を用いて所定 pH に調整した。所定 pH、所定支持電解質濃度に調整した懸濁液を以降の実験に用いた。

2. 2 実験方法

リン酸(P)を添加した条件と無リン酸条件について吸光度の経時変化の測定とゼータ電位の測定を行なった。リン酸添加条件では測定前に、懸濁試料を所定濃度のリン酸溶液で希釈し、リン酸を吸着させるため 24 時間 pH を調整しながら振とうを行った。リン酸溶液は NaH_2PO_4 溶液と NaCl 溶液を組み合わせ、所定 pH、所定 Na^+ 濃度、所定 P 濃度に調整したものをを用いた。無リン酸条件では試料を pH 調整済みの NaCl 溶液で希釈した。

吸光度測定では、希釈済みの試料について、分光光度計を用い 20 分間にわたり吸光度の経時変化を測定した。凝集初期段階における吸光度 E の経時変化 dE_0/dt は凝集速度定数 k に比例する。急速凝集条件として、NaCl 濃度 1M のときの吸光度変化も測定し、このときの吸光度変化 $(dE_0/dt)^f$ との比率から、安定度比 W ($W = k^f/k$) を求めた。ゼータ電位の測定では顕微鏡電気泳動法により電気泳動移動度を測定し、Ohshima の式[4]によりゼータ電位

*北海道大学大学院農学院 (Graduate school of Agriculture, Hokkaido University)

キーワード: コロイド・粘土, リン酸, 吸着, 分散凝集

を求めた。また測定した懸濁液の平衡リン酸濃度をモリブデン青法により測定した。

3. 結果と考察

ここではカオリナイトの結果を示す。Fig.1はカオリナイトにおける吸光度の経時変化であり、NaCl濃度1mM、無リン酸条件におけるpH4~10の測定値と、平衡P濃度0.1mM、pH6における測定値が示されている。波長300nmでの測定で、吸光度は20分間にわたり減少した。グラフの傾き dE_0/dt は凝集速度に比例していると考えられる。pH6以上ではpH増加に応じて dE_0/dt は減少した。このことはpHの増加に応じて凝集速度が減少したことを意味している。同様に、pH6ではリン酸の存在によっても凝集速度が減少した。ゼータ電位の測定の結果、pHの増加および平衡リン酸濃度の増加にともない、ゼータ電位は負に増加する傾向がみられた。pH増加およびリン酸の吸着による凝集速度の低下は、粒子端面の変異荷電部位に負の荷電が与えられ、粒子間の静電斥力が増加したためであると考えられる。一方で、pH6以下ではpHによらず凝集速度は一定であった。Figには示していないが、このときの吸光度変化は急速凝集条件（NaCl濃度1M）のものとも一致した。

Fig.2に吸光度の経時変化から計算した安定度比を示している。横軸は実測したゼータ電位である。またFig.2にはDLVO理論により計算した安定度比の理論曲線も示している。計算ではゼータ電位を表面電位と仮定し、カオリナイトを球粒子とみなした。吸光度法によって測定された安定度比とDLVO理論による予測は定性的に一致し、両者ともに-15~-20 mVが分散凝集の境となった。このことから、カオリナイトの分散凝集性にリン酸吸着が与える影響の評価には、DLVO理論が有効であると考えられた。一方で、それ以下のゼータ電位では、実測値は理論値に比べて低い値を示した。この差はカオリナイトの表面構造や表面荷電の不均一性に由来することが予測されるが、さらなる検討が必要である。

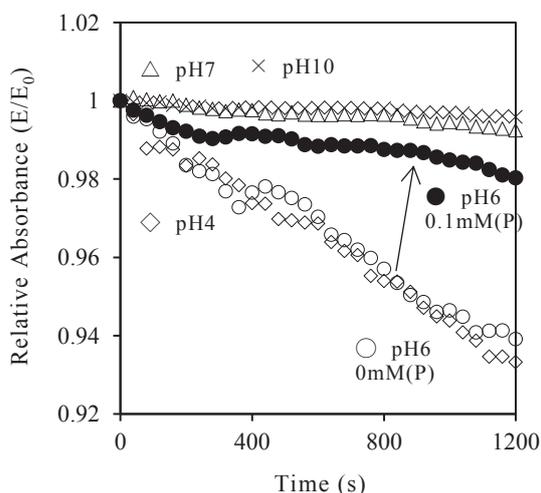


Fig.1 Temporal change in relative absorbance at 1mM Na. Equilibrium phosphate concentrations are 0 mM P (open symbols) and 0.1 mM P (closed symbols).

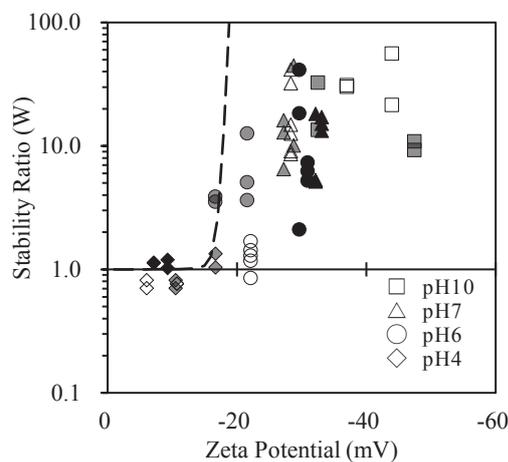


Fig.2 Relationship between stability ratio and zeta potential at 1mM Na. Equilibrium Phosphate concentrations are 0 mM P (open symbols), 0.01 mM P (shaded symbols) and 0.1 mM P (closed symbols) for measured values. Dashed line shows the prediction by DLVO theory.

【引用文献】

- [1] Pham et al. (2014): Soil Sci. Plant Nutr. **60**, 356-366.
- [2] Kobayashi & Ishibashi (2011): Colloid and Polymer Science **289**, 831-836.
- [3] 宮原ら(1998): 農土論集. **195**, 69-75.
- [4] Ohshima (2005): Colloids Surfaces Physicochem. Eng. Aspects **267**, 50-55.