

イモゴライト-フミン酸複合体の凝集と分散

Flocculation and dispersion of imogolite-humic acids complex

○野宮高由 山下祐司 足立泰久

Takanao Nomiya, Yuji Yamashita, Yasuhisa Adachi

1. 背景と目的

イモゴライトは火山灰土壌を特徴づける主要な粘土鉱物であり、中空繊維状で外表面が正、内表面が負に帯電している。軽部ら¹は pH 変化に対するイモゴライト懸濁液のコロイド安定性について調べ、酸性条件では分散し、pH6.5 以上では凝集することを明らかにした。しかし、コロイド安定性の主因子であるイオン強度の影響については触れられていない。一方で、実際の土壌には動植物遺骸の分解生成物である腐植物質が普遍的に含まれている。腐植物質は、弱酸官能基に由来する負荷電を有しているため、正に帯電するイモゴライト外表面と結合することで複合体を形成しえる。したがって、腐植物質の存在はイモゴライトのコロイド安定性に影響を及ぼすと考えられる。そこで本研究では、異なるイオン強度および pH 条件下で様々な濃度のフミン酸を分散イモゴライト懸濁液に添加し、その凝集と分散および形成された凝集体構造を評価することを目的とした。

2. 実験方法

2.1. 試料

イモゴライトは鈴木ら²の方法に基づいて化学合成した。フミン酸はフミン酸ナトリウム (Aldrich Lot No.04607BI) を Vermeer ら³の方法に基づいて精製したものを使用した。

2.2. 凝集実験

粒子濃度 100 mg/L のイモゴライト懸濁液に HCl 溶液を加えて pH4.5 に調整し、粒子を分散させた。フミン酸濃度が 10, 20, 50, 100, 200 mg/L の溶液をそれぞれ 5 mL ずつ作成してイモゴライト懸濁液と等量混合し、24 時間静置後に目視で凝集状態を評価した。この際、混合液の塩濃度が 10 mM, 100 mM となるよう混合前にそれぞれ NaCl 溶液を添加した。また混合液の pH が 4.5, 6.5, 8, 10.2, 11 となるよう混合前にフミン酸溶液の pH を調整した。

2.3. 凝集体の観察

凝集実験後の沈殿物から試料を 1 μ L 採取し、懸濁液と同じ pH の脱イオン水を用いて 1000 倍希釈した。この希釈溶液 3 μ L をコロジオン膜に着液させ、乾燥させたものを透過型電子顕微鏡で観察した。

3. 結果と考察

イモゴライト-フミン酸複合体の凝集と分散の判定結果について、横軸を pH、縦軸をフミン酸濃度比として Fig.1 に示す。10 mM NaCl のフミン酸濃度比 2000 mg/g では、単体のイモゴライトが凝集する pH6.5-11 でも凝集しなかったことから、過剰量のフミン酸は凝集を阻害する作用があると示された。一方で、10 mM NaCl のフミン酸濃度比 500 mg/g 以上では、単体のイモゴライトが分散する pH4.5 で凝集したことから、フミン酸が凝集を促進する作用もあることが示された。塩濃度が高いほど凝集と判定される領域が広がった。これはイオン強度が高くなる

ほどイモゴライト外表面近傍の液相に形成されている電気二重層が圧縮され、粒子間の静電反発力が小さくなるためと考えられる。

24時間静置後の試料の代表的な様子を **Fig.2** に示す（実線は沈降界面）。NaCl 10 mM でフミン酸濃度比 1000, 500, 100 mg/g において、pH 6.5 の沈降体積が他の pH 条件のものと比較して顕著に大きくなった。一般に、急速凝集条件においては、間隙率の大きいフロックが形成され、沈降体積が大きくなることが知られている。さらなる解析には、複合体の凝集速度や界面沈降速度の解析が必要と考えられる。凝集体の顕微鏡観察から、フミン酸濃度比 2000 mg/g において、粒子状のフミン酸がイモゴライトに付着し、さらにそのうちの一部のフミン酸粒子が別のイモゴライトに結合する繰り返し構造が認められた。一方で、フミン酸濃度比 500 mg/g 以下ではイモゴライトとフミン酸が独立して凝集していることが観察された。凝集体の構造と沈降体積の関係性、また、異なる凝集体が形成される理由については今後の検討課題である。

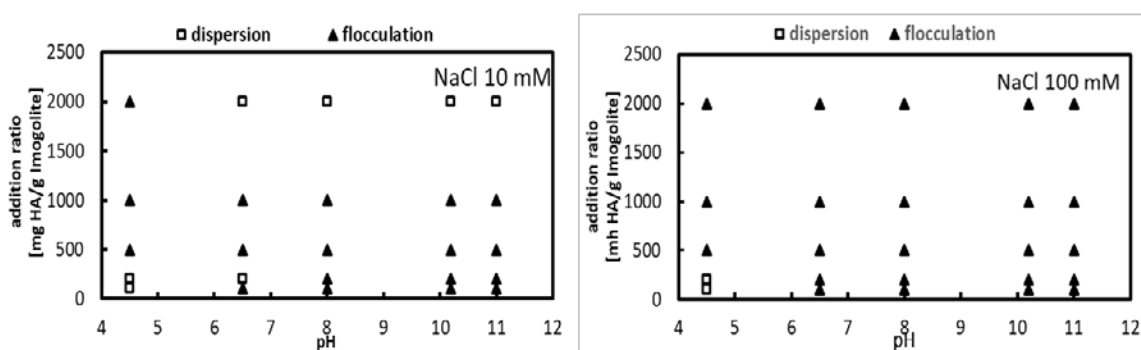


Fig.1 10 mM, 100 mM NaCl におけるイモゴライト-フミン酸複合体の凝集分散特性。

Aggregation property of imogolite-humic acids complex in 10,100 mM NaCl.

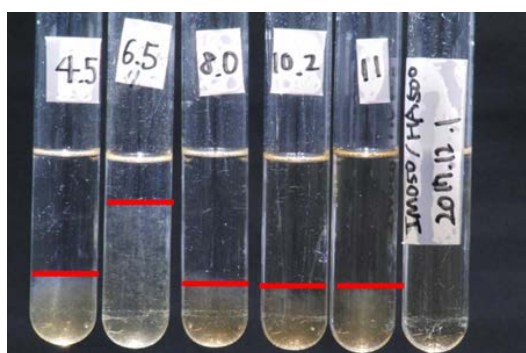


Fig.2 異なる pH におけるイモゴライト-フミン酸複合体の凝集実験の代表的な結果 (NaCl 10 mM, 500 mg-HA/g-imogolite)。

A representative result of flocculation experiment of imogolite-humic acids complex with different pH at 10 mM NaCl and 500 mg-HA/g-imogolite.

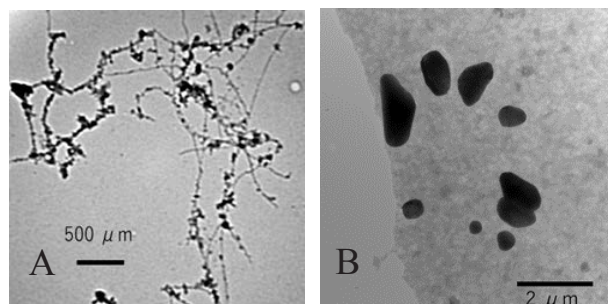


Fig.3. イモゴライト-フミン酸複合体の凝集体の電子顕微鏡写真: (A) pH 4.5, 2000 mg-HA/g-imogolite; (B) pH 8, 500 mg-HA/g-imogolite.

TEM photograph of flocs of imogolite-humic acids complex: (A) pH 4.5, 2000 mg-HA/g-imogolite; (B) pH 8, 500 mg-HA/g-imogolite.

参考文献 1) 軽部ら (1998) 農業土木学会論文集, 196, 103-110. 2) 鈴木ら (2007) 粘土科学, 46, 194-199. 3) A.W.P Vermeer et al. (1998) Langmuir, 14, 2810-2819.

謝辞 本研究は JSPS 科研費 (17K15343) 及び(16H06382)の支援を受けたものである。