

# 腐植物質はコロイドとして扱えるか

Is humic substance present as colloid or solute?

○山下祐司<sup>1</sup>, 田中忠夫<sup>2</sup>, 足立泰久<sup>1</sup>

YAMASHITA Yuji, TANAKA Tadao, ADACHI Yasuhisa

## 1. はじめに

土壌・地下水中に存在する粘土鉱物や有機高分子などが、有害化学種を吸着して移動することにより、その移動特性を改変させるコロイド担体輸送が注目されている。このメカニズムを明らかにする観点から、我々は、モデルコロイド粒子や腐植物質を用いたカラム実験を行ってきた [1,2,3].

腐植物質のアルカリ可溶成分のうち、酸可溶成分をフルボ酸、酸不溶成分をフミン酸と呼ぶ。フミン酸は、腐植物質の高分子量画分でもあり、5-15 nm の大きさを持つと報告されている [4]。これら腐植物質の移動現象を考えると、「腐植物質はコロイドか溶質か？」という疑問に突き当たる。

前年度、我々はガラスビーズ充填カラムにおけるフミン酸の流出特性を報告した。即ち、低 pH・高イオン強度において、単純塩の流出特性とは異なり、フミン酸はカラム内に沈着するため、その流出挙動をコロイドの凝集理論によって解析できる可能性を述べた。沈着と凝集の両過程は、速度論的にコロイドが不安定化する現象であり、沈着を凝集のアナロジーで論じることができる [5]。そこで、前年度の結論を支持する立場から、フミン酸の沈着率が敏感に変化する化学的条件で実験を行い、沈着特性の指標となる衝突係数を実験的に求めた。

## 2. 解析手法

固体表面に対するコロイド粒子の沈着過程は、コロイド粒子-沈着表面間の衝突と、表面への沈着の2段階に分けられる。衝突に対する沈着の頻度が衝突係数  $\alpha$  であり、凝集理論の安定度比の逆数に相当する。全ての衝突が沈着に到る場合は  $\alpha = 1$  となり、急速沈着と呼ばれる。一方、エネルギー障壁が存在する場合は、 $\alpha$  が 1 より小さくなり、緩速沈着と呼ばれる。この衝突係数は、

$$\alpha = \frac{k}{k_{fast}} \quad (1)$$

で決定される。ここで、 $k$  は沈着速度定数、 $k_{fast}$  は急速沈着における沈着速度定数である。沈着速度定数は、単位長さカラムの捕捉率を表す濾過係数  $\lambda$ 、カラム内の平均間隙流速  $v$  と

$$k = \lambda v \quad (2)$$

の関係があり、カラム実験から算定される [6]。濾過係数  $\lambda$  は

$$\lambda = -\frac{1}{L} \ln \left( \frac{C_f}{C_0} \right) \quad (3)$$

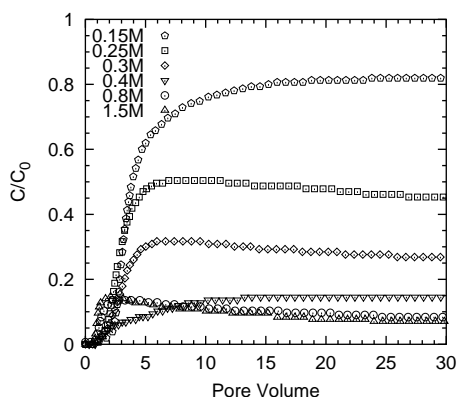
で求められる。 $L$  はカラム長、 $C_f/C_0$  はカラム実験で得られる破過曲線が一定値になったときの相対濃度である。ここで、相対濃度は流入液のコロイド粒子の濃度に対する流出液の濃度の比を表す。 $v, L$  がそれぞれ一定値ならば、式 (1)~(3) より

$$\alpha_{exp} = \frac{\ln(C_f/C_0)}{\ln(C_f/C_0)_{fast}} \quad (4)$$

が得られ、衝突係数を実験的に決定できる。

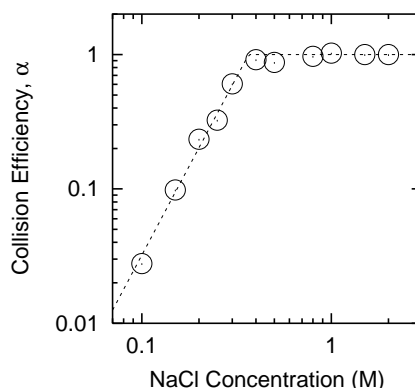
<sup>1</sup>筑波大学・大学院生命環境科学研究科. Graduate School of Life and Environmental Sciences, Univ. of Tsukuba

<sup>2</sup>日本原子力研究開発機構・安全研究センター. Nuclear Safety Research Center, Japan Atomic Energy Agency  
キーワード: コロイド, 腐植物質, フミン酸, カラム実験, 沈着, イオン強度, 破過曲線, 衝突係数



**Fig. 1:** ガラスビーズ充填カラムにおける様々な NaCl 濃度でのフミン酸の破過曲線. pH 3.0.

Breakthrough curves of humic acid with various NaCl concentration in columns packed with glass beads at pH 3.0.



**Fig. 2:** フミン酸の衝突係数と NaCl 濃度の関係. 破線は急速及び緩速沈着領域での外挿値.

Collision efficiency of humic acid as a function of NaCl concentration. The dashed line is extrapolated from the favorable and unfavorable regimes.

### 3. 実験

フミン酸は Aldrich 社から購入した. 限外濾過膜により, 分子量 10 万-30 万 Daltons の球形蛋白質に相当する大きさのフミン酸を分画した. 毛管粘度計を用いた粘度測定より, 分画されたフミン酸の直径は, 球形換算で約 10 nm であると見積もられた. なお, 精製法は前年度の報告の通りである. 濃度 10 ppm, pH 3.0 となるように, 分画フミン酸を HCl 溶液へ溶解させた. この溶液は, カラム直前にて, pH 3.0 に調整された所定濃度の NaCl 溶液と混合される (以下, 試料溶液).

実験手順を以下に示す. 内径 1.2 cm, 長さ 5 cm のガラスカラムに, 直径 0.2 mm のガラスビーズを充填する. チューブポンプを用いて, pH 12 の NaOH 溶液, pH 3 の HCl 溶液の順に, 各々 20 ポアボリューム (以下, PV) 以上通水して, カラム内を洗浄する. ここで, PV はカラム内の間隙体積に対する溶液の流入流量の比を表す. 次に, 試料溶液と同濃度の NaCl 溶液を 20PV 以上通水して, カラム内の溶液条件を調整する. その後, 流量 3.4 ml/min. で, 試料溶液をカラムへ流し入れる. カラムからの流出液は, フローセル付可視紫外分光光度計 (UV-1650PC, Shimadzu) に直接送水し, その濃度変化を波長 250 nm における吸光度の経時変化として測定する.

### 3. 結果と考察

Fig.1 に, フミン酸の破過曲線を示す. 凡例は試料溶液の NaCl 濃度である. 0.15 M から 0.4 M の NaCl 濃度において,  $C_f/C_0$  は NaCl 濃度が増加するほど低下した. 一方, 0.8 M 以上の NaCl 濃度では, ほぼ同パターンの破過曲線が得られた. Fig.2 に, フミン酸の衝突係数  $\alpha$  を NaCl 濃度の関数として示す. 各々の NaCl 濃度における  $C_f/C_0$  には, カラム流出液の吸光度変化が 0.001/5PV の時点の値を用いた. また,  $k_{fast}$  は NaCl 濃度 2.0 M における  $k$  とした. グラフより, 0.3 M から 0.4 M の間に, 急速沈着と緩速沈着の境界である臨界沈着濃度が存在することが示された. このことは, 本実験条件下において, フミン酸がコロイド粒子として振る舞うことを示すものである. 今後は, DLVO 理論に基づいた解析結果との比較など更なる検討が必要である.

### 引用文献

- [1] 山下・足立 (2004): 農土論集, **233**, pp.75-81. [2] 山下・足立 (2006): 農土論集, **245**, pp.47-53.
- [3] Tanaka et. al. (2004): *Radiochim. Acta.*, **92**, pp.725-729.
- [4] Kawahigashi et. al. (2005): *Colloid Interface Sci.*, **284**, pp.463-469.
- [5] Yao, Habibian, and O'Melia (1971): *Environ. Sci. Technol.*, **5**, pp.1105-1112.
- [6] Kretzschmar et. al. (1997): *Water Resources Res.*, **33**, pp.1129-1137.