

様々な金属イオンによるフミン酸凝集のフミン酸分子サイズ分布依存性

玉村修司, 長尾誠也, 山本政儀

〒923-1224 石川県能美市和気町 金沢大学環日本海域環境研究センター LLRL

T.Tamamura, S.Nagao, M.Yamamoto: Molecular size distribution dependent aggregation of humic substances by various metal ions

[はじめに] 腐植物質は、土壌・堆積物・天然水中で普遍的に認められ、地表環境で最も多量に存在する有機物である。それらは特定の分子サイズ・化学組成を持たず、ある範囲にわたり分布する。溶解状態の腐植物質は、その高い金属元素との結合能により、天然水中における金属元素の移行挙動に大きな影響を与える。金属元素濃度が高くなると、腐植物質は凝集してサイズが大きくなり、地層間隙にトラップされる可能性がある。これら凝集物は、腐植物質に結合された金属元素を含む。したがって、腐植物質の凝集は、金属元素の移行挙動に大きな影響を与えると予測される。しかしながら、この凝集メカニズムの詳細については明らかでない。凝集の腐植物質分子サイズ依存性を明らかにすることにより、本メカニズムの特定に役立つ情報が得られると期待される。そこで本研究では、 Na^+ 、 Ag^+ 、 Ca^{2+} および Eu^{3+} 添加による腐植物質凝集プロセスを、特に腐植物質分子サイズとの関連で明らかにした。次に、腐植物質の凝集が起こる溶液条件を、金属元素濃度と腐植物質濃度の関数で、半定量的に予測できる経験式を導出した。

[実験方法] 腐植物質は比較的溶解度の高いフルボ酸と、溶解度の低いフミン酸に分画される。本研究では、凝集されやすいフミン酸(HA)の方を用いた。比較のために、2つのHA (Fluka HA (F-HA)とIHSS peat HA (I-HA)) を使用した。金属元素の標準溶液作成には、試薬分析用の NaCl 、 $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{CaCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$ および $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(6\text{H}_2\text{O})$ を用いた。様々な金属元素濃度に調整したフミン酸 50 mg/l 溶液を、暗所・25°Cで一晩攪拌した。攪拌後の溶液を0.45 μm のフィルターで濾過した後、pH分析、280 nmの吸光度分析および高速液体サイズ排除クロマトグラフィー(HPSEC)分析に供した。なお、上記反応溶液は、競合イオン混入による解析の複雑化を回避する目的で、支持電解質を加えないで行った。

[実験結果と考察] 各々の反応溶液のpHは、 Na^+ 、 Eu^{3+} でpH 5-6、 Ag^+ でpH 6-7、 Ca^{2+} でpH 6.5-7.5の範囲にあった。 Na^+ ・ Ca^{2+} 濃度の増加に伴う残存吸光度は、金属元素濃度の増加に伴い緩やかに減少した。一方 Ag^+ ・ Eu^{3+} 濃度の増加に伴うそれらは、ある金属元素濃度付近における、急峻な吸光度の減少が認められた。例えばF-HAは、 Ag^+ 10mM付近から2 mMの Ag^+ 増加でおよそ60%、 Eu^{3+} 40 μM 付近から12 μM の Eu^{3+} 増加で、およそ70%元の吸光度が減少した。 Na^+ ・ Ca^{2+} によるHPSECクロマトグラム(図1a,b)は、金属元素濃度の比較的微量な増加で、低分子分画(9 ml付近)の方が、高分子分画(8.4 ml付近)に対し選択的に凝集したことを示唆した。これよりも濃度が高くなると、逆に高分子分画の選択的凝集(0.45 μm フィルターによる除去)が認められた。この傾向はDLVO理論で定性的に説明できると考えられる。すなわち、金属イオン濃度が低く、したがってコロイド粒子の表面電位が高い状態では、微小粒子ほど電氣的な相互反発が小さく容易に凝集する。一方、金属イオン濃度が高くなると、静電遮蔽効果などにより粒子間の電氣的反発が小さくなり、分子量(サイズ)の大きい粒子の方が、分子間力による引力が大きくなり凝集が容易になる。これと対照的に、 Ag^+ ・ Eu^{3+} では(図1c,d)、凝集の分子サイズ選択性は顕著でなく、DLVO理論とは異なるメカニズムで凝集したと考えら

れる。

腐植物質の中性付近における電荷量はおよそ 5×10^{-3} mol/g で、凝集時に全ての Eu^{3+} (50 μM) が腐植物質と結合しても、40%ほどの電荷は中性化されずに残る。 Eu^{3+} は電荷密度が大きく、 Ag^+ は“柔らかい酸”に分類されるため、腐植物質と内圏型錯体をなすと考えられる。これらの結合部は疎水性であることと (Engebretson et al., 1994)、特に Eu^{3+} の場合は高い電荷を保った状態で凝集したと推定されることから、腐植分子が集合してミセルが形成された可能性がある。以上のことから、腐植物質の凝集メカニズムは、静電的な腐植分子相互反発の減少に伴う凝集 (DLVO 理論) と、内圏型錯体形成部の疎水性上昇によるミセル形成の2つが提唱される。

Eu^{3+} と腐植物質の 1:1 型錯体の安定度定数 ($\sim 10^6$) から、腐植配位子の 60%程度が金属元素と結合し、ミセルが形成されると推定される。中性付近で、腐植配位子の 60%の結合によりミセル化 (凝集) が起こるとすれば、その条件式は次のように導かれる：

$$[M]_t = \frac{2}{3K} + 0.6 \left(\frac{\text{CEC}}{z} \right) \times A$$

ここで、 $[M]_t$ は、添果された金属元素の総濃度 (mol/l)、 K は腐植物質と金属元素の 1:1 型錯体安定度定数、 CEC は腐植物質のプロトン交換容量 (mol/g)、 z は金属元素のイオン価数、 A は腐植物質濃度 (g/l) である。 Ag^+ と腐植物質の 1:1 型安定度定数の報告例は乏しいが、同じく内圏型錯体を形成すると考えられる Cu^{2+} と腐植物質のそれらは $\sim 10^5$ と報告されている。Bryan et al. (2001) は、中性で Cu^{2+} がおよそ 5×10^{-5} M で凝集すると報告している。その報告で腐植物質濃度 (A) の記載はないが、通常の前形成実験で一般的な 0.05 g/l 以下であれば、(CEC を 5×10^{-3} mol/g として) 上式はよく一致した結果を導く。このことから、特に腐植物質と内圏型錯体を形成する金属元素に対し、中性付近における腐植物質の凝集条件が、半定量的に予測される可能性が示された。

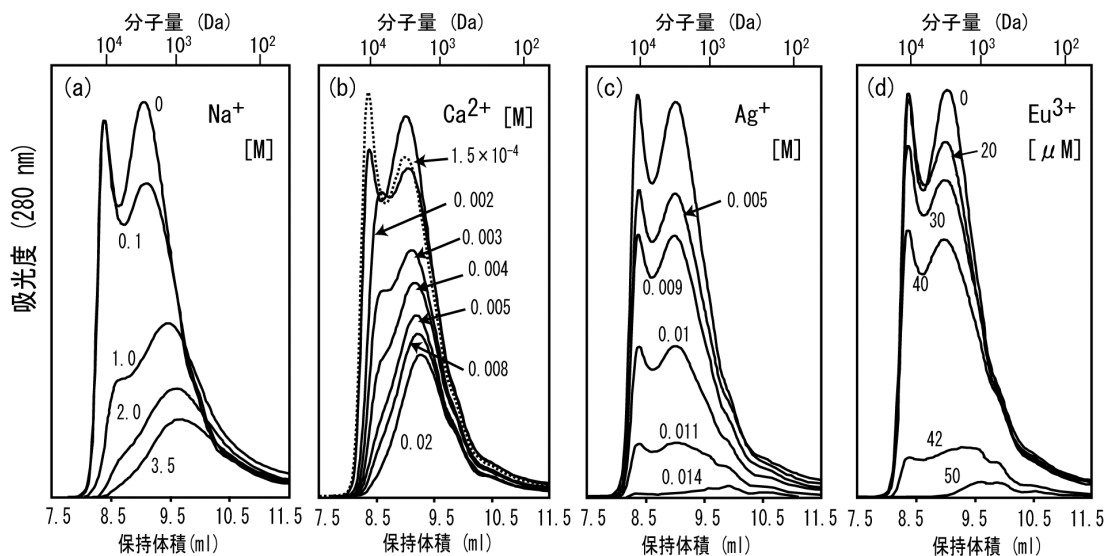


図 1

(a) Na^+ , (b) Ca^{2+} , (c) Ag^+ , (d) Eu^{3+} 濃度増大に伴う F-HA の HPLC クロマトグラムの変化。同様の傾向は I-HA でも認められた。

[参考文献] Engebretson, R., Wandruszka, R. (1994): Environ. Sci. Technol., 28, 1934-1941.

Bryan, N.D., Jones, M.N., Birkett, J., Livens, F.R. (2001): Anal. Chim. Acta, 437, 281-289.