

DLVO 理論に基づく河口域でのフミン物質の凝集モデル

東北大学大学院工学研究科 学生員 佐々木陽 藤井学
東北大学大学院工学研究科 正会員 渡部徹○大村達夫

1. はじめに

河口域は栄養塩、微量金属、有機物質など、生物に必須なエネルギー源が陸域から河川を通じて供給されるため、生物生産性が高く、古くから漁業や養殖の場として利用されてきた。しかし、近年陸域での森林伐採により、鉄の供給量が低下し、それに伴い河口・沿岸域での生物生産性が低下している問題が世界各地で報告され¹⁾、河口・沿岸域生態系の崩壊が危惧されている。河口・沿岸域の健全な生態系を再生するためには、従来の水質基準である窒素やリン、有機物質のみならず、流域での鉄の発生や河川から海洋にいたる水中での鉄の挙動に着目した総合的な流域管理が必要である。

河川水中で水生生物に摂取可能な鉄の多くは、フミン物質と錯体(フミン鉄)を形成して水中に溶解している。河口域では、海水由来の金属イオンが増加するため、フミン物質からの鉄の解離とフミン物質の表面電荷の中和が起り、フミン物質の凝集が生じる。従って、生物の鉄利用という観点から河口域でのフミン物質の凝集現象の理解は重要であるが、その挙動は十分に解明されていないのが現状である。

本研究では、河口域におけるフミン物質の凝集メカニズムを解明するため、既に詳細な性質が明らかとなっている標準フミン物質(段戸土壌由来、日本腐植学会提供)を用いた凝集実験を行った。また粒子間のファンデルワールス引力と電気二重層による反発力を考慮した DLVO 理論に基づいて、フミン物質の凝集モデルを構築した。

2. 実験方法

2.1 NaCl 溶液中での標準フミン物質の凝集実験

100mg/L 標準フミン酸液及び 100mg/L 標準フルボ酸溶液 2mL に MilliQ を加え 100mL にメスアップし、2mg/L フミン酸溶液及びフルボ酸溶液を用意した。この溶液に NaCl を 0.5, 1.0, 2.0, 3.0g 加え、塩濃度が 0, 5, 10, 20, 30‰の溶液を作成した。溶液の pH を 8 に調節した後、100rpm で攪拌を行い、一定時間ごとにサンプルを採取して、0.45 μ m メンブレンフィルターを用いたろ過で、凝集して粒状態となったフミン物質を除去し、ろ液中のフミン物質濃度を紫外線吸光度(254nm)から換算した。ここで、ろ液の吸光度に変化が見られなくなったときを凝集の平衡とみなし、サンプル採取を終了した。

2.2 人工海水中での標準フミン物質の凝集実験

MilliQ 1 L に NaCl 24.3g, MgCl₂(6H₂O) 10.0g, CaCl₂(H₂O) 1.34g をそれぞれ加え塩濃度 30‰の人工海水を作成した。この人工海水と蒸留水を混ぜ合わせ、全体積が 98.0mL で塩濃度が 0, 5, 10, 30‰になるようにサンプルを作成した。このサンプルに 100mg/L 標準フミン酸溶液、または標準フルボ酸溶液を 2mL 加え、サンプルの全体積を

100mL とした。このときフミン酸、フルボ酸濃度はともに 2mg/L である。以降は 2.1 と同じ作業を行った。

2.3 人工海水に鉄を加えた系での凝集実験

30‰の人工海水と蒸留水を混ぜ合わせ、全体積が 97.2mL で塩濃度が 0, 5, 10, 30‰になるようにサンプルを作成した。このサンプルに 100mg/L 標準フミン酸溶液または標準フルボ酸溶液を 2mL 加えた。さらに 0.5mM 鉄標準液を 0.8mL サンプルに加え、サンプルの全体積を 100mL とした。ここでフミン酸またはフルボ酸濃度と鉄濃度は、それぞれ 2mg/L, 4 μ M である。以降は 2.1 と同じ作業を行った。

3. 標準フミン物質を用いた凝集実験結果と考察

図 1 に標準フミン物質を用いた凝集実験の結果を示す。NaCl 溶液中では、フルボ酸、フミン酸ともに、塩濃度にかかわらず粒状態フミン物質の割合はほぼ 0 であった。水中に存在するフミン物質の表面は酸性官能基を多数有しているため負の電荷を帯びており、互いに反発しあっている。この負の電荷が正の電荷で中和されると電気的反発力は小さくなり、粒子相互間に常時働くロンドン-ファンデルワールス引力により結合し凝集する。しかし NaCl 溶液は、溶液中の Na⁺が一価の陽イオンであり、フミン物質の表面に存在する酸性官能基(主にカルボキシル基)とのクーロン力(引力)が小さいため、酸性官能基に十分接近することができず、中和作用がほとんど働かなかったと考えられる。

人工海水中(鉄なし)では、フルボ酸は NaCl 溶液中と同様に、どの塩濃度においても粒状態の割合はほぼ 0 であった。一方フミン酸については、塩濃度の増加に伴い粒状態の割合も高くなった。これは人工海水中の二価の陽イオン(Mg²⁺, Ca²⁺)の影響である。二価の陽イオンは一価の陽イオンより電荷が大きいため、フミン物質の表面に引きつけられやすい。そのためフミン物質表面近傍では二価の陽イオン濃度は高くなり、二価の陽イオンと酸性官能基との結合により、フミン物質表面の表面電位が低下し、凝集が容易となった。また、比較的分子量の小さいフルボ酸よりも分子量の大きいフミン酸の方が凝集しやすい構造であったといえる。

人工海水中に鉄を加えた実験では、塩濃度 0‰ではフルボ酸、フミン酸ともに凝集はほとんどみられなかったが、塩濃度増加に伴い粒状態フミン物質の割合は高くなった。その値はフルボ酸で 0~0.3、フミン酸で 0.6~0.7 と NaCl 溶液、鉄なしの人工海水中での結果と比べて最も高い値を示した。前述の通り、河川水中において鉄はフミン物質と錯体を形成している。しかし、河口域では Na⁺や Mg²⁺, Ca²⁺との競合によりフミン物質から鉄が解離し、その鉄が水酸化鉄フロックを形成する。そして、このフロックがフミン物質の凝集を促進するという一連のプロセスが、この実験結果から説明できる。

キーワード；河口域，フミン物質，凝集，塩濃度，凝集モデル，DLVO 理論

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 06 TEL:022-217-7483, FAX:022-217-7482

4. フミン物質の凝集モデル

4.1 フミン物質の凝集モデルの構築

水中でのフミン物質を球状粒子とみなすと、フミン物質の凝集は、表面電位による斥力と分子間力の相互作用で決定される。このうち、2つの球形粒子間の引力ポテンシャルエネルギー W_A は(1)式で表される。

$$W_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{R^2} \right) \right] \quad (1)$$

ここで、 A はハマカー定数[J], a はフミン物質の粒子半径[m], R はフミン物質の中心間距離[m]を表す。2つの球形粒子間の反発ポテンシャルエネルギー W_E は(2)式で表される。

$$W_E = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a \psi_0^2 \ln \{1 + \exp(-\kappa h)\} \quad (2)$$

ここで、 ϵ_0 は真空での誘電率[C²/J・m], ϵ_r は水の誘電率[-], ψ_0 はフミン物質の表面電位[V], κ は Debye パラメータ, h は粒子間の表面距離[m]とする。よって2つの球形粒子間のエネルギーの総和は(3)式で表される。

$$W = W_A + W_E \quad (3)$$

4.2 NaCl 溶液中におけるフミン物質の凝集の解析

式(3)を用いて2つの球形粒子間のポテンシャルエネルギーを計算した。ブラウン運動による粒子の運動エネルギーはボルツマン定数 $k(1.38 \times 10^{-23} [J/K])$ と絶対温度 $T[K]$ から $kT(=4.1 \times 10^{-21} [J])$ と算出される。この運動エネルギーがエネルギー障壁(ポテンシャルエネルギーの最大値)を越えると2つの粒子は結合に十分な距離に近づくことができ、粒子同士の凝集が起こる。図2に塩濃度0‰と30‰のNaCl溶液における分子量1000Da(フルボ酸を想定)と5000Da(フミン酸を想定)のフミン物質粒子の粒子間距離とポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの関係を示した。どちらのケースとも、運動エネルギーがエネルギー障壁を越えられないことから、凝集が起こらないことがわかる。図2に示した凝集実験の結果でもNaCl溶液中では凝集により粒状態フミン物質が形成されることはなく、この解析結果と一致した。

4.3 疎水性相互作用

先に示した実験結果では(図1)、分子量の大きいフミン酸の方が分子量の小さいフルボ酸より凝集しやすいという結果が得られた。しかし凝集モデルによる計算の結果では、フルボ酸の方が凝集しやすくなっている。つまりDLVO理論のみではフミン物質の凝集現象を十分に説明することはできなかった。考慮すべき因子としては、フミン物質が疎水性有機物質であることから、疎水性相互作用による粒子間の引力がある。一般に、自由エネルギー ΔG とエンタルピー ΔH 、エントロピー ΔS の関係は式(4)で表される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

水中において、疎水性分子と接触した水分子は不安定な状態にあるため、エントロピー的に不利である。その結果、疎水性分子が接近すると、エントロピー的に不利な水分子がバルクに放出され(エントロピー ΔS の増加)、その結果、式(4)での自由エネルギー ΔG が低下する。これを疎水性相互作用と呼ぶ。この相互作用によりフミン

物質間に引力が働くと考えられる。

5. 結論

河口域を想定したフミン物質凝集実験の結果から、河口域では、 Na^+ や Mg^{2+} 、 Ca^{2+} との競合により鉄がフミン物質から解離し、水酸化鉄フロックを形成した後、このフロックがフミン物質の凝集を促進するという一連の凝集プロセスが説明できた。モデル化については、疎水性相互作用が重要であり、今後この疎水性相互作用を考慮した凝集モデルの構築を行っていく必要がある。

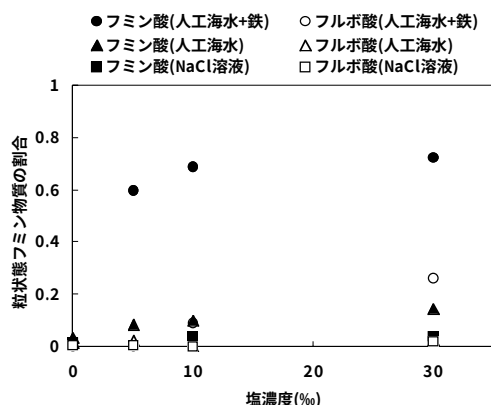
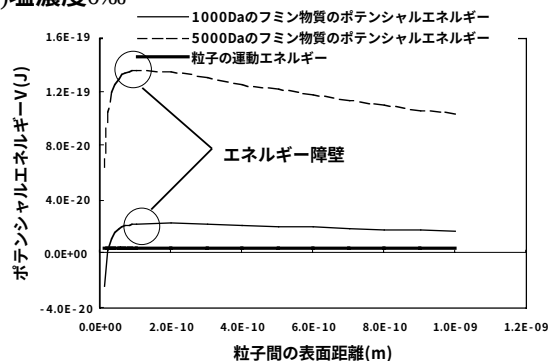


図1 様々な塩濃度のNaCl溶液および人工海水中における標準フミン物質のうち粒状態の割合

a) 塩濃度0‰



b) 塩濃度30‰

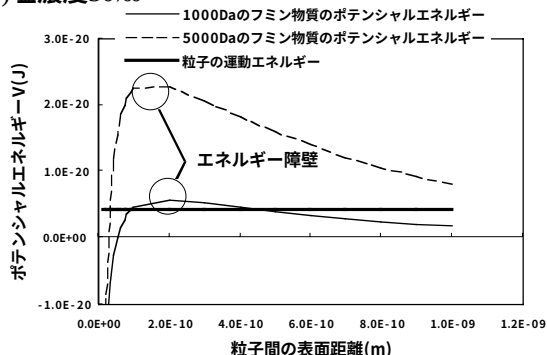


図2 フミン物質(1000Da または 5000Da)分子を球形粒子と想定した場合における、NaCl 溶液中((a)塩濃度 0‰, (b)塩濃度 30‰)での粒子間の表面距離とポテンシャルエネルギー及び運動エネルギーの関係

参考文献

1) Lewitus, A.J., (2003) Journal of Experimental Marine Biology and Ecology (in press).