

## 金属イオンによる有機物泥の難分解性化の検討

広島大学

○西内 大智

広島大学

土居田 祐希

広島大学 正会員

日比野 忠史

## 1. はじめに

海域で一次生産された有機物は生態系を育み、生物の活性化にともなって多くの死骸、排泄物が堆積物として海底に蓄積されていく。このような堆積過程では、アミノ酸（アミノ基 $\text{NH}_2$ とカルボシル基 $\text{COOH}$ を有する）からアミノ基が脱離して、カルボン酸として残留し易い。カルボン酸は金属イオンと錯体を形成し易く、形成すると構造が安定化する。腐植性有機物はカルボン酸等の構造不安定な（易分解性）有機物が相互に結合して、安定した構造を有する高分子の有機物である。さらに金属イオンは鉱物と腐植性有機酸（フミン酸、フルボン酸）を結合させる吸着剤の役割を担っている。

石炭灰造粒物（以下、GCAと略す）は海水に曝露されると、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{OH}^-$ 等を溶出して、鉱物に付着する有機物や有機物相互の結合形態を変化させる。図-1にはGCA層内での有機泥に対するGCA効果が模式的に示されている。GCA層内では $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ の溶出に伴って $\text{OH}^-$ が脱離しpHを上昇させる<sup>1)</sup>が、pHが上昇すると有機泥を構成する鉱物や金属表面への $\text{OH}^-$ の吸着、または $\text{H}^+$ の脱離（負に帯電）により、鉱物、金属表面への有機泥の吸着（ $\text{H}^+$ との置換や $\text{O}^-$ への結合）を容易にする。

$\text{Fe}$ 、 $\text{Ca}$ 等の金属イオンは脂肪酸やアミノ酸等の易分解性有機物を配位（有機金属錯体形成）すると構造が安定して難分解性化する。一方、腐植性有機物はカルボン酸やアミンの結合体であり、安定した構造を持つ難分解性有機物である。腐植性有機物は金属と錯体を形成すると構造はさらに安定する。

本論文では、有機泥や腐植酸を対象に、腐植性有機物、有機錯体等の難分解性有機物を構成すると考えられる金属イオンを抽出して有機物の難分解化での金

属イオンの役割について明らかにすることを目的としている。

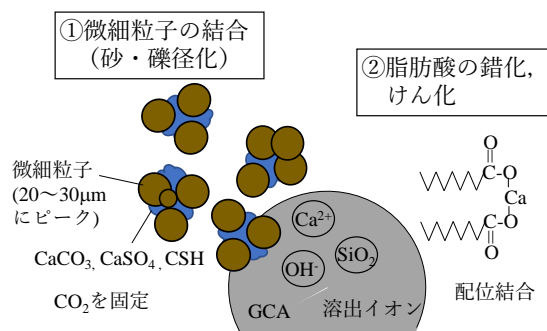


図-1 GCA層内での有機泥に対するGCA効果

## 2. 実験方法

## 2.1 分析に用いた泥

福山浚渫泥とGCAを材料として造成された干潟から造成1年後の浚渫泥を含む干潟堆積泥を試料として採取した。

## 2.2 腐植酸、有機泥中の金属イオン

沿岸に堆積する有機物は一次生産に加えて陸域からの流出有機物が起源になる。陸域起源の有機物は下水が多くを占めるため、油脂分を多く含んでいる。このため、汚濁の指標となるn-ヘキサン（以下、n-hexと略す）抽出物質（油脂分）や生物起源の有機物、または低分子化した有機物を材料として形成される腐植性有機物等の高分子有機物を本研究の対象とした。

有機泥を構成する腐植酸に代表される難分解性有機物から金属イオン、 $\text{CaCO}_3$ 等の固成分、脂肪酸等を脱離させて有機物の構造を検討した。腐植酸の材料である各種のカルボン酸は、金属により鉱物等に連結され安定した構造（カルボキシル基）で存在している。腐植酸は土粒子（鉱物）に金属イオンとの化学吸着（以下、吸着と略す）により不溶化している。

キーワード 有機泥、錯体、腐植性有機物、GCA、金属イオン

連絡先 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1 広島大学大学院先進理工系科学研究科 社会基盤環境工学プログラム 海岸工学研究室 TEL 082-424-7818

図-2に腐植酸(フミン酸:HA,フルボ酸:FA)の抽出機構<sup>2)</sup>を示した。カルボキシル基を持つ有機物はAlやFe等の金属イオンM<sup>n+</sup>と配位結合して、不溶化している(図-2(a))。有機泥試料にpH=13のアルカリ溶液を添加すると、金属脱離により鉱物基盤等から脱離して溶出する有機物(図-2(b))が腐植酸の定義である。腐植性有機物から脱離した金属イオンは水酸化物化して沈殿(不溶化)する。なお、Feイオンはアルカリ状態では溶解性が低くFe(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>として沈殿するが、両性金属であるAlはアルミン酸イオンを生成して沈殿しない。両性金属イオン(Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>)がろ水に吸着していれば、酸添加によりフミン酸は金属錯体を形成して沈殿(図-2(c))する。

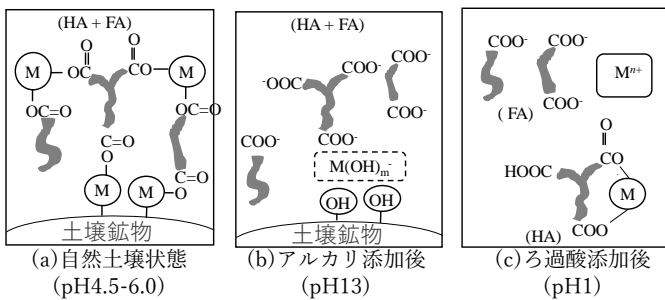


図-2 腐植酸の溶出機構

### 2.3 腐植酸, 有機泥からの金属イオンの分離

#### 2.3.1 アルカリ添加による抽出(方法1)

アルカリ添加(試料1gに対して0.1MのNaOH 300mL)により、腐植酸を基盤または金属錯体から脱離して溶出させた。本分析法では、両性金属イオンはろ水に残存する。具体的な手順を次に示す(図-3)。ろ水に溶存させたHA, FAを酸・熱分解してHA, FAに結合する金属イオンを溶出させ、溶出液をICPにより測定した。HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>による酸分解では電子受容反応(Nは5~-3, Sは6~-2まで酸化数を変化可能)により有機物を酸化させ、有機物の酸化を促進する。図-3中の(B)~(D)にあたる、アルカリ・酸条件下でのHA, FA, Mイオンの挙動は図-4のようになる。

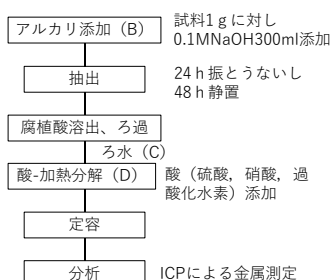


図-3 アルカリ添加による金属イオンの分離(方法1)

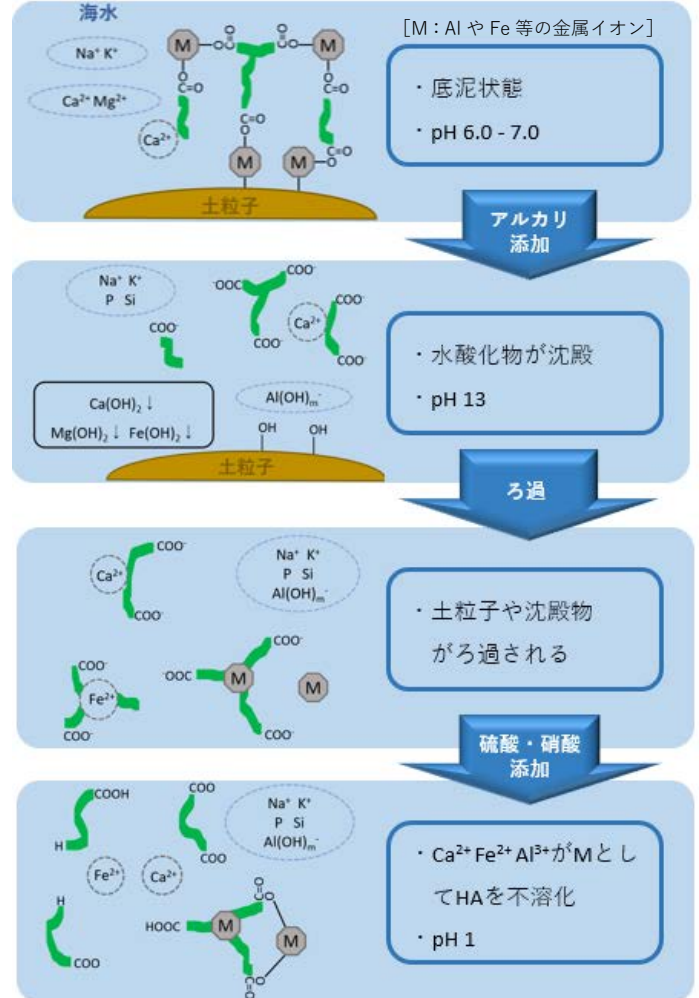


図-4 アルカリ, 酸条件下でのHA, FA, Mイオンの挙動(腐植酸を形成する金属イオンの抽出実験)

#### 2.3.2 600°C燃焼残渣からの抽出(方法2)

純水により試料を洗浄し、海水を除去して溶解度の高い水和性分子、NaCl等の電解質を排除した後、600°Cで燃焼させた。具体的な手順を次に示す(図-5)。有機泥に含有される有機物(C, H, N, S, O)は600°Cで燃焼し、金属イオンは燃焼残渣となる。燃焼残渣をHClで酸・熱溶解させ、ろ過してろ水をICPにより金属イオンを測定した。燃焼残渣には熱酸分解により生成した酸化物、炭化物はHClに溶存する。残渣には有機物を構成する金属の他に原試料内に当初から含まれる水酸化物、炭化物、硫化物等の無機物からも金属イオンが抽出される点に留意する必要がある。

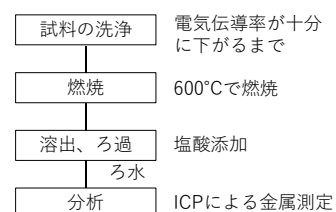


図-5 600°C燃焼残渣による金属イオンの分離(方法2)

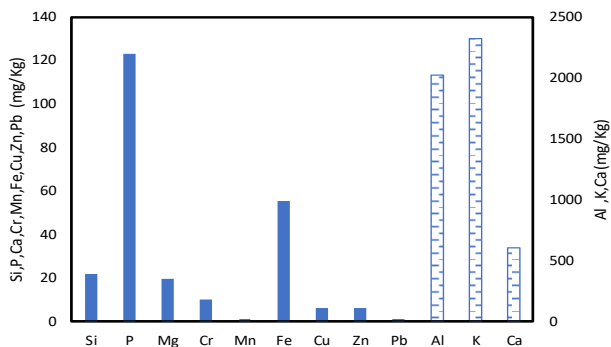


図-6 腐植酸から抽出したイオン

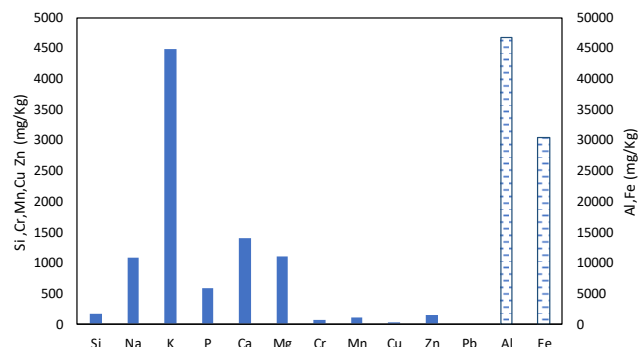


図-7 有機泥に含有される金属イオン

### 3. 結果と考察

#### 3.1 腐植酸からの金属イオンの抽出 (方法1)

図-4には方法1に対応して変化するHA, FAと金属イオンの状態が示されている。図中のMはCa, Fe以外の金属イオンを表している。以下でのA~D過程は図-3, 図-4中のA~Dに対応している。採取試料1.0156 g (風乾-粉碎)を0.1 M NaOH 300 mLに投入, 攪拌し, 48時間の静置(攪拌数回)後(B), 吸引ろ過した。抽出されたHA, FAは0.0922 g (9.1%)であった。ろ水は着色しており, HA, FAの溶出が確認できた(C)。ろ水には水酸化物化しないNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, 両性金属が溶存している。

##### 3.1.1 酸による腐植酸からの金属イオンの脱離

ろ水に硫酸3 mL, 硝酸5 mLを入れて有機物を酸分解させ, 時計皿を用いて還流分解(濃縮)すると溶出金属イオンが濃く着色した(C→D)。この段階では有機物は硝酸に電子を奪われて(還元されて), 金属イオンはH<sup>+</sup>と置換されて溶出する。試料の着色が消えるまで硝酸を添加しつつ300°Cまで加熱した後, 放冷すると浮遊物が確認され, HAが不溶化(錯体化)した(D)。さらに300°Cまで加熱しつつ過酸化水素水を添加したが浮遊物は残留しており, HAは硝酸, 過酸化水素溶液によっても分解しきれていない。追加の過酸化水素水による有機物分解はOHラジカルによって強力に電子を受容(酸化)されるが金属イオンに配位したHAは分解されない。

##### 3.1.2 腐植酸に含まれる金属イオン

図-6には(a)方法1による試料の溶解イオンをICPで測定した結果が示されている。方法1ではAl, が2 mg/g以上, Caが0.608 mg/gで含有量が多く, Fe 0.056 mg/g, Mg 0.020 mg/g, P 0.057 mg/g, Si 0.02 mg/gが微量に定量された。アルカリ添加により鉱物からの

脱離したP, Siは水酸化物として不溶化せず, 錯体を形成しないことから, 一部はろ水に溶存している。海水中にはK, Caは海水中に400 mg/kg程度含まれており, 試料に吸着イオンとして残留するが, 海水に含まれるK, Caはアルカリ添加過程で水酸化物化し, ろ物に分離されている(B→C)。なお, Kは配位数が1であり複数の有機リガンドを配位できない。抽出されたCa, Fe, Mg(C中のMイオン)はアルカリ添加過程で腐植酸を配位してイオン化していると考えられ, 配位子がOH<sup>-</sup>と置換され難い結合状態(低スピン, キレート等)であることから安定している化合物であると推定される。

##### 3.1.3 腐植酸から酸分解される金属イオン

HA, FAは主に脂肪酸(カルボン酸)等の易分解性の有機物から構成されており, カルボン酸は金属に配位し易い(図-2(a))。本分析結果(図-6)はろ水に含まれていた金属イオンと酸分解により腐植酸(腐植錯体)から脱離された金属イオンである(D過程での金属イオン)。アルカリ添加により腐植錯体から脱離した金属イオンは水酸化物として沈殿するため(B), アルカリ金属(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>等), 両性金属(Al<sup>3+</sup>等)以外の金属イオンはろ過によりろ物として分離されている。したがって, 図-4に示されたアルカリが沈殿する金属イオンは酸分解により腐植酸から分離された金属イオンであり, 金属イオン(Ca, Fe, Mg等)が腐植酸を結合し, 錯体を形成していることがわかる。

##### 3.1.4 腐植酸の構造

D過程での浮遊物は酸添加後のろ水中に形成されており, 定義に基づけばFAである。FAは酸分解により腐植酸から脱離した金属イオン, または両性金属イオンと結合して不溶化する。海水中に溶存するAlイオンは微量であるが, 錯体を形成し易い金属であり, 腐植酸

の自然水中で形成に参与している。約1gの有機泥からCaが0.6 mg抽出された。これは、GCA層ではCa濃度が高いためである。このことから、CaはAlと同様に錯体を形成し易いことがわかる。また、HA（あるいはその一部）は酸性条件では分解せず、金属イオンとの結合により不溶化することが確認された。

### 3.2 600°C燃焼残渣からの金属イオンの抽出(方法2)

試料は純水で洗浄され電気伝導率が変化しなくなるまで洗浄が繰り返された（海水除去）後に600°C燃焼した。600°C燃焼により10.86%が減量した。炭化物以外の有機物に結合していた金属は酸化金属として残存する。有機物の燃焼により有機物から脱離した金属の酸化物、炭化物は塩酸添加により溶出する。鋳物に含有されるSi酸化物はアルカリ側で溶解し、Al、Fe等の金属酸化物は酸性側で溶解する。結果を図-7に示す。Al 47 mg/g、Fe 30 mg/gが多くを占めており（7.7%、全金属は8.6%）、金属の約90%を占めている。試料に含まれる金属は腐植酸に含まれる金属の数10倍のオーダーである。鋳物に結合するAlはpHが6以上では溶出しないことから、方法1でのアルカリ添加では鋳物から脱離せずFeと同様にろ物に分離されている。塩酸添加による金属溶出はH<sup>+</sup>とのカチオン交換、酸加水分解であり、有機物のRedox反応（酸化還元反応）には寄与しない。図-8では、AlおよびCaは、有機泥（STD）よりGCA層（底層）の方が多量であることが確認されている。また、GCAはCa、Alを溶出する特性を持つことから、錯体を形成した金属イオンのうち、AlおよびCaはGCA由来の金属イオンであると考えられ、GCAによる効果が大きいことが分かる。

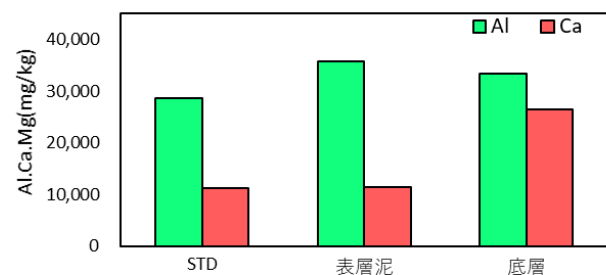


図-8 採取地点の違いによる金属イオン量

## 4. おわりに

本論文から得られた結論を以下に示す。

- 1) 腐植酸から金属イオンを抽出した結果、金属イオン（Ca、Fe、Mg等）が腐植酸を結合し、錯体を形成している。
- 2) 600°C燃焼残渣から抽出した金属イオンの大部分は鋳物由来であると考えられる。
- 3) GCA層ではCa濃度が高いため、その600°C燃焼残渣はCa濃度が高い。そのため有機物は、GCAから溶出したCaと錯体を形成しやすい。

## 参考文献

- 1) 弓岡亮太, 伊藤杏子, 河内友一, 日比野忠史: 干潟に散布した石炭灰造粒物からのミネラルの溶出機構, 土木学会論文集 B2(海岸工学), Vol.78, No.2, PP.919-924, 2022.
- 2) Hiradate, S., Yonezawa, T. and Takesako, H. (2006) Isolation and purification of hydrophilic fulvic acids by precipitation. Geoderma, 132: 196-205, 2006.