

Webで学ぶ

光散乱法によるフミン酸-重金属複合体のゼータ電位および粒径測定

本資料の掲載情報は、著作権により保護されています。本情報を商業利用を目的として、販売、複製または改ざんして利用することはできません。

大塚電子株式会社

●大阪本部	〒540-0021 大阪市中央区大手通三丁目1番2号 エスリードビル大手通6F	TEL.(06)6910-6522
●東京支店	〒192-0082 八王子市東町1-6 橋完LKビル4F	TEL.(042)644-4951
●東北営業所	〒980-0021 仙台市青葉区中央2-2-10 仙都会館5F	TEL.(022)208-9645
●東海営業所	〒460-0008 名古屋市中区栄3-2-3 名古屋日興証券ビル4F	TEL.(052)269-8477
●九州営業所	〒810-0001 福岡市中央区天神1-9-17 福岡天神フコク生命ビル15F	TEL.(092)717-3338

ホームページ <http://www.otsukael.jp>

光散乱法によるフミン酸-重金属複合体の ゼータ電位および粒径測定

1. はじめに

カーデニングで腐葉土という言葉をよく耳にする。腐葉土の主成分は植物の葉や茎が腐食してできた有機成分で腐食物質（フミン物質）と呼ばれている。フミン物質は地球上において土壌や天然水中に広く分布しており、植物に対する栄養分の供給に大きな影響を及ぼしていると言われてきた。その農学的な重要性から分画・分離に関する研究が1760年代から行われてきている。近年では、土壌学以外の科学、地球化学、生物学、環境化学、医学などの分野で研究者の興味を引き、その物質、役割、応用などについて研究が活発になってきた。

現在ではフミン物質の性質や環境における様々な作用について次のようなことが明らかにされている。

[生物への影響]

1. 植物の成長を促進し、微生物増殖作用を持つ
2. 不溶性のマンガンや鉄の酸化物と光化学反応すると、これらの金属を還元・イオン化して溶解するため、金属の生物摂取性が増加する。
3. 農薬などの合成有機物とさまざまな機構で相互作用して化合物の毒性を軽減する場合がある。一方では水に溶けにくい農薬を吸着し、分散させる場合がある。
4. 抗血液凝固性、抗ウイルス性などの生理活性がある。

[環境における作用]

1. 海洋中のフミン物質には界面活性があり、海上に流出した油などの分散を促進させる。
2. 水中のフミン物質は水処理過程において、トリハロメタンなどの有機塩化物の生成に関与していると考えられる。
3. フミン物質には金属イオンと複合体をつくる作用が認められる。

我々は、このようなフミン物質が持つ作用の中で、環境における作用としてあげられている金属イオンとの複合体形成作用に注目した。フミン物質の一つであるフミン酸と各種金属イオンの間で形成させた複合体の粒子径測定およびゼータ電位測定を行い、フミン酸への各種金属イオンの吸着能の違い、複合体の安定性について興味深い結果が得られたので紹介する。

2. フミン物質について

フミン物質は、土壌（農地、森林、山岳）、ピート（泥炭）、石炭、石油、水（海水、河川水、湖沼水、天然水、地下水、排水、河口水）、堆積物（海底、湖沼底）などあらゆるところに存在し、移動している。それぞれ陸系フミン物質、河川系フミン物質、海洋系フミン物質と呼ばれている。

このようにフミン物質は地球上に大量に存在する有機物質であり、地球環境に対してさまざまな作用がある。しかし、フミン物質は混合物であり、採取場所によって構造が異なり、それぞれ特徴的な性質をもっていると言われている。

1) フミン物質の分類

フミン物質の定義は、国際腐植物質学会（International Humic Substances Society, 略称 IHSS）において以下のように定められている。「土壌を NaOH などのアルカリで抽出した分画、あるいは天然水で XAD 樹脂に吸着し希アルカリ水溶液で溶出される分画のことをいい、この分画したものをさらに酸により沈殿する分画をフミン酸、沈殿しない分画をフルボ酸と呼んでいる。」

フルボ酸（fulvic acid）は、pH に関係なくすべての溶液によく溶ける物質で、河川や湖沼、海水、地下水など水系に存在するフミン物質の多くを占めており、河川に溶けている有機物の 4 割を占めている。フミン酸（humic acid）は、pH が 2 以下の強酸性では水に溶けないが、強アルカリでは溶解する。フルボ酸より分子量が高く、色が濃い。土壌、堆積物、ピートなどに多く含有されており、有機炭素成分の大部分を占めている。

2) フミン物質の構造 *

主な構成元素は炭素、酸素、水素、窒素で硫黄やリンも含まれている。炭素と酸素の割合が多く、全体の約 50% および約 30%（wt%）を占めている。フミン物質は混合物なので、平均分子量や分子量分布について研究されている。報告されている平均分子量はかなりの幅があるが、およそ 500～数万と言われている。

その分子構造は採取地域の特有性があり、かつ複雑なため明確になっていないが、代表的なフミン酸の化学構造を図 1 に示す。

*(注)XAD 樹脂

スチレンまたはアクリルとジビニルベンゼンの共重合体で MR 構造（Macro Reticular structure, 巨大網目構造）を有する合成吸着剤。イオン交換樹脂に類似した白色の不透明球状粒子。

イオン交換樹脂と異なり官能基を持たないので化学的に極めて安定しており、アルコールやアセトンなどの有機溶媒中でも使用することができる。

光散乱法によるフミン酸-重金属複合体の
ゼータ電位および粒径測定

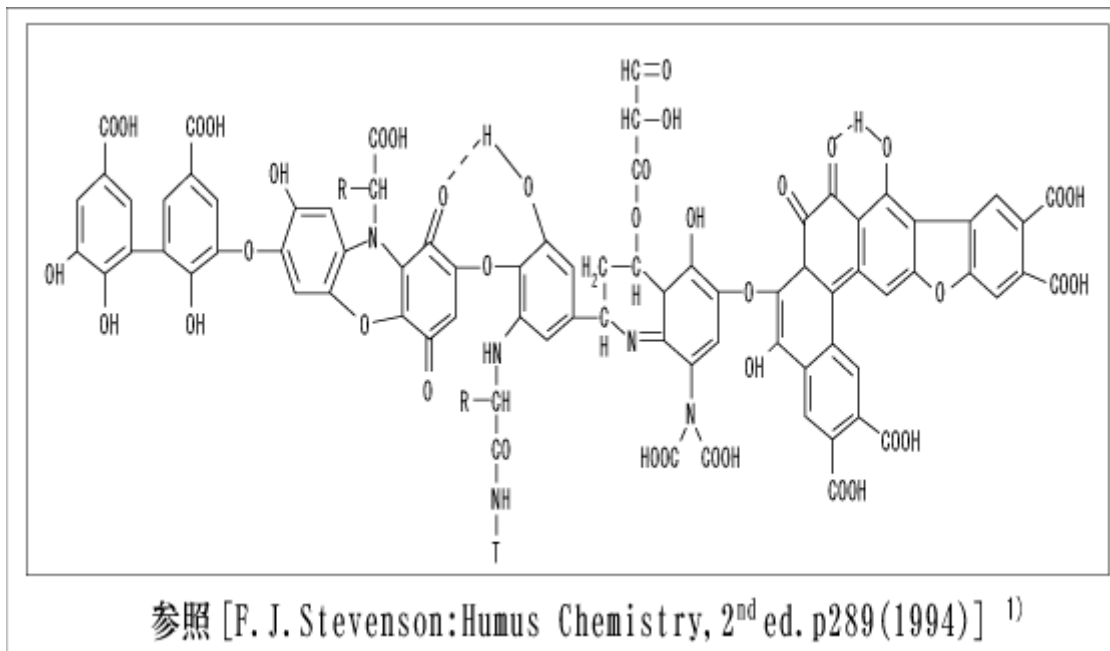


図1. フミン酸の概念図

3) フミン物質の応用分野

(1) 農業への応用

フミン物質の応用研究においては農業分野が一番進んでいると言われている。理論的な面ではよくわかっていないことも多いが、フミン物質の界面活性力が農作物の水や養分の吸収を促進する。また、金属との複合体形成作用や不溶性金属の溶解力を持つことから、土壌中の作物必要元素の保持、運搬を促進する。

(2) 水産業への応用

フミン物質の界面活性作用や金属複合体形成作用は水質改善に利用できる。

(3) 畜産業への応用

フミン物質やその水溶液を飼料に混合することで家畜の肉質改善、対病性向上、糞尿臭抑制に効果がある。

(4) 健康関連への応用

フミン物質は医薬品や医薬部外品ではないが、フミン物質の水溶液を服用したり、肌に塗布したりすることは一般的な使用方法であり、多くの改善例が報告されている。

光散乱法によるフミン酸-重金属複合体の ゼータ電位および粒径測定

4) フミン物質の研究機関

フミン物質の世界的な研究機関としては、国際腐植物質学会がある。日本では、世界腐植物質研究会をベースに日本腐植物質学会（国公立の大学や研究機関・大手企業研究所・民間腐植物質研究家など71団体加盟）で、各種研究が行われている。日本腐植物質学会では年1回、年会在開催されている。

5) フミン酸への金属の吸着

フミン物質は上述したように重金属と複合体を形成することが良く知られ、環境分野で土壌改良や水質改善に利用することが期待されている。今回、フミン物質の中でも土壌、堆積物、ピートなどに多く含まれるフミン酸を取り上げた。

フミン酸への各種重金属の吸着能については、図2に示すように pH により異なるが Pb, Cr, Cu > Cd, Zn, Ni > Co, Mn の順に高くなることが報告されている²⁾。

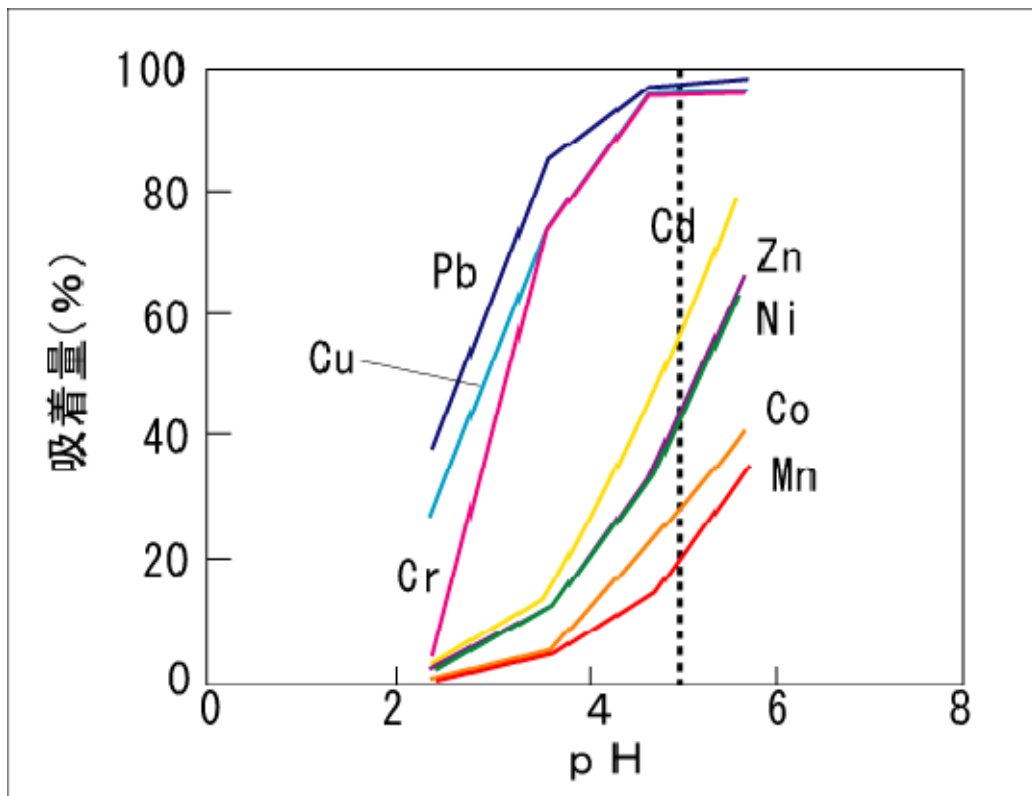


図2. 5×10^{-4} mol/L の重金属のフミン酸への吸着量の pH 依存性²⁾

また、図1に示すその構造からカルボキシル基を多く有し、マイナスに帯電しており、各種重金属の陽イオンと容易に結合して複合体を形成することがわかる。このようにして形成される複合体のゼータ電位や粒子径を測定し、吸着能の違いなどについて考察を行なった。

光散乱法によるフミン酸-重金属複合体の ゼータ電位および粒径測定

3.フミン酸と重金属イオンの複合体のゼータ電位および粒径測定

(1) 測定条件

フミン酸（和光純薬工業社製）を 0.1-NaOH 水溶液で溶解させ、5wt%水溶液を作成した。この溶液を蒸留水で希釈して 10ppm 溶液を作成し、0.1N-HCl で pH5 に調製した。図 2 に示した各金属の中から吸着能が異なる 3 種類の金属イオン— Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} （和光純薬工業社製原子吸光用標準物質、すべて硝酸塩）—を選び、各濃度（1~100ppm）に調製した。この溶液とフミン酸 10ppm 溶液を混合し、pH5 に調整後、ゼータ電位および粒子径測定を行なった。

ゼータ電位測定には、大塚電子（株）製レーザーゼータ電位を、粒径測定には、大塚電子（株）製 ダイナミック光散乱光度計（Ar レーザー仕様）を用い動的散乱法で測定を行なった。

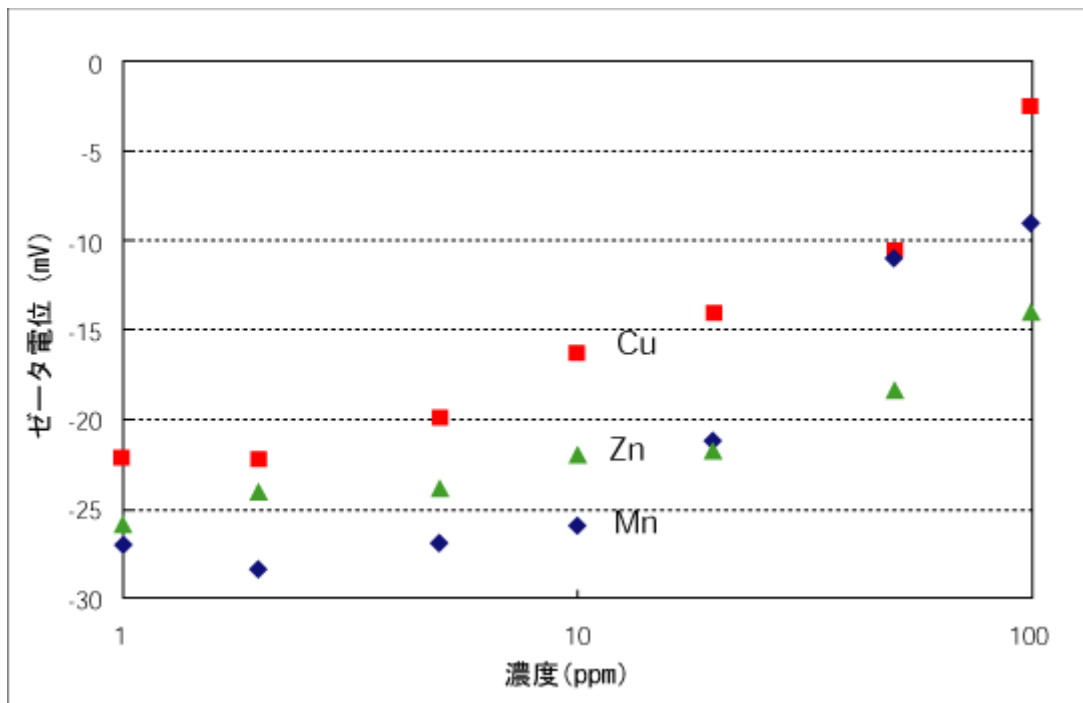


図 3. (フミン酸 10ppm+各金属イオン) 複合体のゼータ電位

光散乱法によるフミン酸-重金属複合体の ゼータ電位および粒径測定

(2) 測定結果および考察

図3に各金属イオンの濃度を変えた溶液とフミン酸 10ppm 溶液を混合後、ゼータ電位測定した結果を示す。すべての金属濃度領域でゼータ電位はマイナスの値を示すが、金属イオン濃度が濃くなるにつれてその絶対値は小さくなり、金属陽イオンと複合体を形成するため電荷がゼロに近づくことがわかる。また、各金属イオンのゼータ電位は、金属イオン濃度が 10ppm ぐらいまではその絶対値が $Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$ の順となり、図2に示した吸着能が低い順に良く対応している。これは、マイナスの電荷を持つフミン酸へ吸着能が高い金属ほど、その金属陽イオンの作用により電荷がゼロに近づくことが考えられる。図4には同様に測定した平均粒径の測定結果を、図5には Cu^{2+} の場合の粒径分布を示す。粒径の場合は金属イオン濃度 5ppm ぐらいまでは、各金属イオンで顕著な差は見られないが、金属イオン濃度が 10ppm ぐらいになると平均粒径も大きく、また粒径分布もシャープな1ピーク分布からブロードな分布となり、複合体形成さらに複合体同士の凝集により粒径も大きくなることわかる。

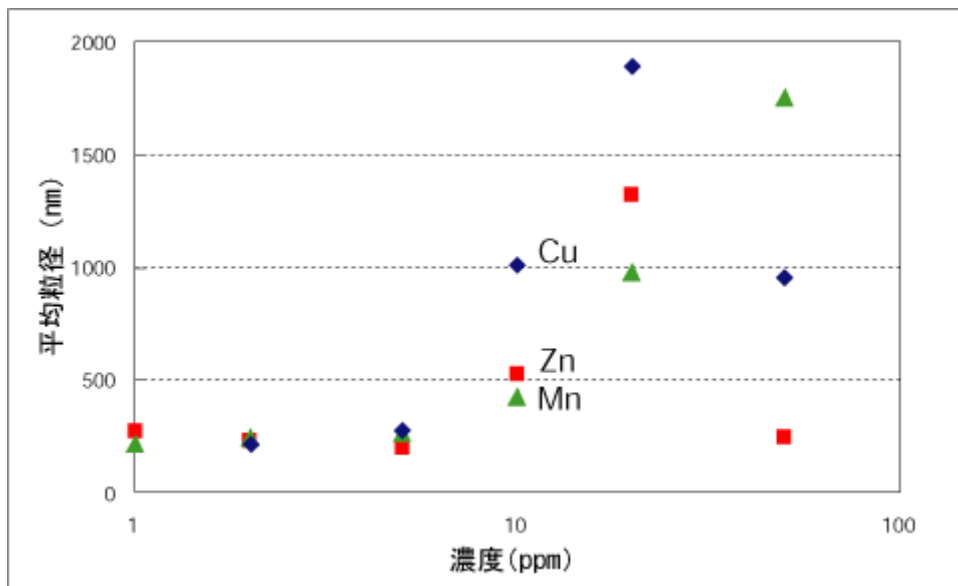


図4. (フミン酸 10ppm+各金属イオン)複合体の平均粒径

光散乱法によるフミン酸-重金属複合体の
ゼータ電位および粒径測定

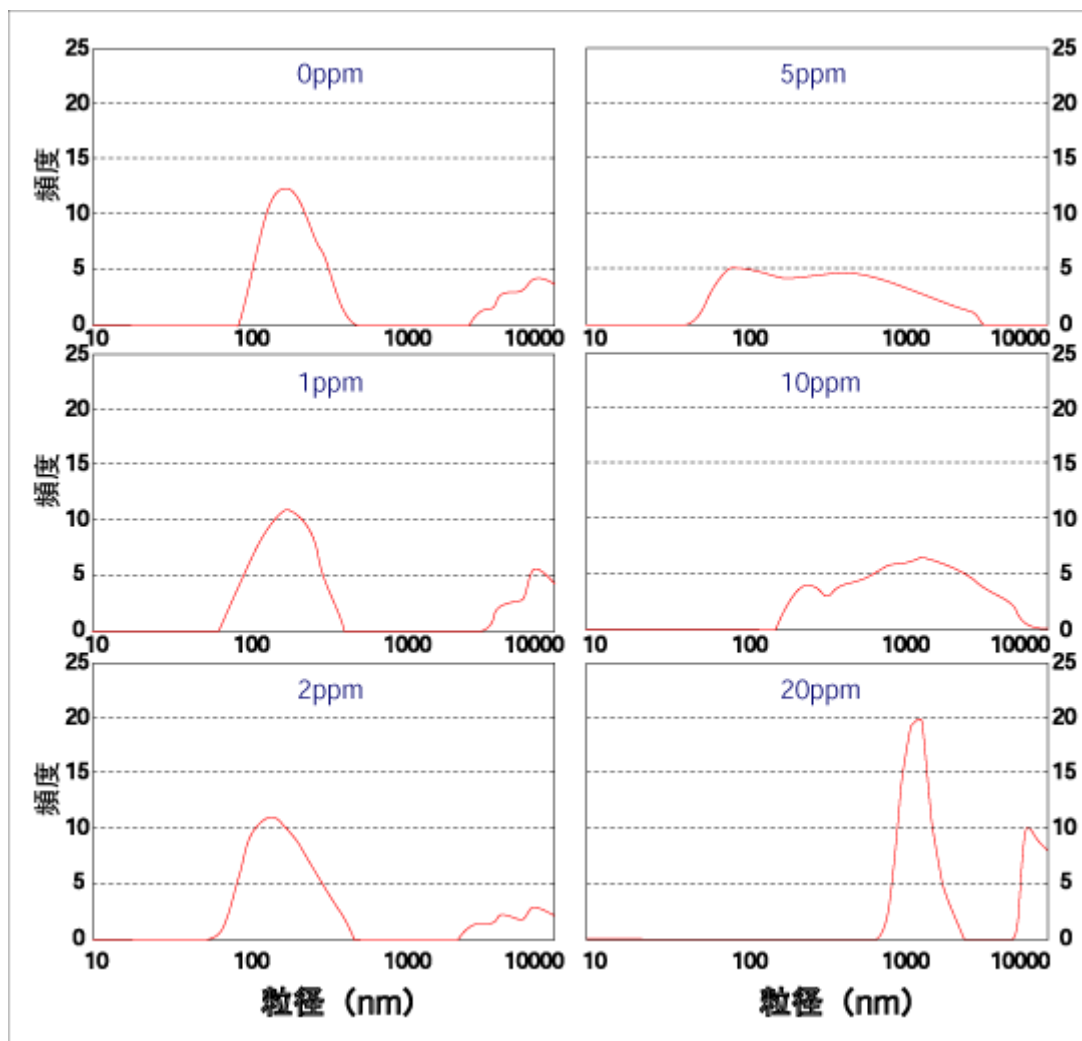


図5. 粒径分布の変化(フミン酸 10ppm+Cu²⁺(0~20ppm))

各金属イオンにおける粒径は、金属イオン濃度が 10ppm~20ppm では顕著に Cu²⁺>Zn²⁺>Mn²⁺の順となり、フミン酸への吸着能が高い金属イオンほど平均粒径も大きくなることがわかる。しかし、過剰に加え過ぎると、粒径分布にも見られるように大きな凝集体を作り、沈殿することが予想される。ところが金属イオン濃度が 50ppm 近くなると逆に平均粒径が小さくなる。これは、粒径があまりにも大きくなり過ぎ、沈降した後の浮遊している粒子を測定している可能性が考えられる。

ゼータ電位は、金属イオン濃度が比較的低い 10ppm 以下でも、各種金属イオンの間に差が見られ、反対電荷の金属イオンが吸着することによってフミン酸の表面電位の絶対値が徐々に減少している。逆に粒径は、金属イオン濃度が低い領域では、複合体は形成しているにもかかわらず顕著な差が見られず、ある濃度から急激に大きくなる現象が見られ、複合体どうしが凝集する可能性を示唆したものと考えられる。

光散乱法によるフミン酸-重金属複合体の ゼータ電位および粒径測定

4. 終わりに

最近、「土のコロイド現象」³⁾という書籍が発刊された。これは、土をコロイド科学という観点から見直し、土壌を理解するベースとしてコロイドの安定性やレオロジーを位置づけることを試みている。今回のフミン酸と各種金属との複合体のゼータ電位測定や粒径測定も、土（フミン物質）をコロイド粒子として取り扱った測定例である。このようなサンプルは、今まで光散乱測定では測定対象物と見なされていなかったが、研究対象と成りうるサンプルであることが充分証明されたように思われる。

腐植物質、この物質は自然の循環サイクルとして生まれてきたものであるが、いまだ学術的に十分に研究されていないことを思うと、自然現象の奥深さは計り知れないものだと改めて考えさせられる。

参考文献

- 1) Stevenson, F.J. : Humic Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, 2nd ed., John Wiley & Sons Canada (1994)
- 2) Kerndorf, H., Schnitzer, M.: Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 1701-1708 (1980)
- 3) 足立 泰久、岩田 進午 編著：「土のコロイド現象—土・水環境の物理化学と工学的基礎—」
学会出版センター（2003）

<関連製品>



ゼータ電位・粒径測定システム（ゼータ電位，粒径・粒径分布） ELSZ-1000ZS

粒子径（粒径）・粒径分布測定、ゼータ電位測定が可能な粒度分布計です。分散・凝集性、相互作用などの研究に最適です。



ゼータ電位・粒径測定システム（ゼータ電位） ELSZ-1000Z

ゼータ電位測定専用装置です。有機溶媒や固体試料などに対応する各種セルを取り揃えています。