

# カオリナイトおよびモンモリロナイトによる腐植酸およびリグニン スルホン酸の吸着

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	小山, 実
巻/号	52巻3号
掲載ページ	p. 207-213
発行年月	1981年6月

## カオリナイトおよびモンモリロナイトによる腐植酸

## およびリグニンスルホン酸の吸着\*

塩基性アルミニウムイオンおよびアルミニウムと  
鉄水酸化物コロイドの影響

小 山 実\*\*

キーワード 正コロイド保持-粘土鉱物, 層面への吸着, 腐植酸, リグニンスルホン酸

## 1. ま え が き

前報<sup>1)</sup>で、ナトリウムモンモリロナイト (Na-Mt) による真性腐植酸 (HA) の吸着について、次のような報告を行った。溶液中で、HA 分子の大きさが変わらないように、塩化ナトリウム (NaCl) を含む溶液中で実験を行い、HA の吸着量と pH との関係について検討した結果、HA の吸着は Na-Mt 粒子の端面 (結晶構造に垂直な表面、以下 E 面と略記する) に限られるとの判断を得た。

粘土鉱物の層面 (結晶構造に平行な表面、ここではおもに外表面、以下 F 面と略記する) は、結晶格子中の原子の同型置換によって負に帯電しているため、通常、HA を吸着しないものと考えられている<sup>2)</sup>。しかし、土壌中には、正荷電を持ったアルミニウムや鉄のイオンや水酸化物などが存在するので<sup>3)</sup>、それらが、粘土鉱物の表面とくに F 面に吸着した場合、それらの水酸化物などを仲介として、間接的に粘土鉱物粒子の F 面に HA が吸着されるものと考えられている。

HA が粘土粒子の E, F 両面に吸着する場合は、E 面のみに限られる場合に比べ、その吸着可能な面積は数倍にふえる。前報<sup>1)</sup>で行ったように、HA 分子が縮小して一定の大きさを保っている条件で吸着実験を行えば、その吸着量は吸着面積に比例することになる。したがって、Na 粘土が HA を E 面のみに吸着することがわかれば、対象とする粘土粒子に対する HA の吸着が E 面に限られる場合と、F 面に及ぶ場合とを比較的正しく判定できるものと考えられる。

本報では、Mt およびカオリナイト (Kt) を対象に、それぞれ Na<sup>+</sup>、および塩基性アルミニウム (塩基性 Al) の両イオン、および Al と鉄 (Fe) の水酸化物コロイド

(以下それぞれ Al コロイド, Fe コロイドと記す) を保持させた試料粘土を調製し、中性付近の pH において、HA がそれらの粘土粒子の F 面に吸着するかどうかについて検討を行った。

また、高濃度の無機塩水溶液や酸性の条件でも沈殿を生じない、リグニンスルホン酸 (LSA) の吸着実験を同時に行った。

なお、Kt の酸性点は結晶端の破壊原子価を起源とするものと考えられている。しかし、同型置換を起源とする判断される強い酸性点が高い割合で存在するとの報告もされている<sup>4)</sup>。筆者も、LSA の吸着について同様の判断を得ている<sup>5)</sup>。したがって、HA などの吸着に関して、Kt は Mt と同じ傾向の挙動を示す可能性がある。

## 2. 試 料

## 1) 粘 土

(a) Na 粘土: API プロジェクト\* No. 49 のモンモリロナイト No. 20, および板谷産カオリナイトを原料とした。原料を 1N NaCl 溶液中で 3 回イオン交換を行って Na 型とし、続いて水洗の最終回に水中に分散している部分を取り、Kt の場合はこれを Na-Kt 試料とした。Mt は、さらに 10,000 rpm 20 分間遠心分離し、沈殿する部分を Na-Mt 試料とした。この処置は、吸着実験で NaCl 濃度が低い条件のとき、粘土と溶液を分離する操作が困難になる微小な粒子を除く目的で行った。

(b) 塩基性 Al 粘土: 粘土の陽イオン交換容量の約 2 倍に相当する塩基性 Al イオン水溶液を、3 回に分けて上記 Na 粘土に加え、イオン交換した。交換ののち、易交換態の Al イオンが粘土に吸着している可能性があるので、1N NaCl 水溶液で上記の塩基性 Al 粘土を洗ったのち、水洗して試料とした。

上記塩基性 Al 粘土について、塩基性 Al イオンの保持量を測定した結果、Kt および Mt それぞれ 0.86 お

\* 粘土鉱物による腐植酸の吸着 (第 2 報)

\*\* 化学技術研究所 (305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1)  
昭和 55 年 6 月 4 日受理  
日本土壤肥科学雑誌 第 52 巻 第 3 号 p. 207~213 (1981)

\* American Petroleum Institute Clay Mineral Standard Project.

よび 17.7 me/100 g であった。この値は、両粘土の強酸基のうち塩基性 Al イオンが占める割合が Kt は 29.9%、Mt は 17.6% にすぎないことを示している。強酸基のうち、残りの大部分は  $\text{Na}^+$  イオンが占めているものと考えられる。

なお、塩基性 Al イオンの保持量は次の方法で求めた。塩基性 Al 粘土には、非交換態のイオンのみが保持されているものと考えられる。この非交換態イオンの組成は、次の項で述べるように、 $[\text{Al}_2(\text{OH})_{4.5}]^{+1.5}$  と仮定すれば、粘土に保持されている全アルミニウムを抽出し、定量することによって、塩基性 Al イオンとして算出することができる。なお、全アルミニウムの定量は、塩基性 Al 粘土懸濁液に塩酸水溶液を加え、 $\text{Al}^{3+}$  イオンとして抽出し、抽出液を 0.01N 水酸化ナトリウムで中和滴定する方法で行った。具体的には、粘土 1.08 g (Kt) および 37 mg (Mt) を含む懸濁液に対し、塩酸抽出は 0.1N 2 ml, 0.01N 20 ml, 同じく 20 ml の 3 回、混合し遠心分離する方法で行った。中和滴定の pH 4 から 8.5 の範囲を  $\text{Al}^{3+}$  イオンとした<sup>9)</sup>。

(c) Fe および Al コロイド粘土：のちの項で述べる両コロイドを、以下のようにそれぞれ飽和するまで加え、両コロイド粘土試料を調製した。4~5% の Na 粘土懸濁液に Fe および Al コロイドをそれぞれ適量ずつ加え、そのつどかくはんして吸着させ、上澄液中に上記コロイドが遊離状態で存在するようになるまで続けた。これを数回水洗し、試料とした。Na-Kt および Na-Mt に対する Fe コロイドの添加量は 0.08 g/g および 0.16 g/g, また Al コロイドの添加量はそれぞれ 0.12 g/g および 0.11 g/g であった。

## 2) 塩基性 Al イオンの調製

吉田ら<sup>9)</sup>の行った方法、すなわち、水酸基イオンで飽和した陰イオン交換樹脂の計算量を、長時間かけて塩化アルミニウム溶液中に徐々に加える方法を試みた。しかし、交換樹脂を含む液を長時間マグネチックスターラーでかくはんしたためか、やや黄色に液が着色したため、この液は使用せず、別の方法を検討した。その結果、あまり高くない濃度の塩化ナトリウム水溶液および水酸化ナトリウム溶液を、長時間かけて直接混合する方法を採用した。すなわち、0.1N の水酸化ナトリウム溶液 825 ml を、塩化ビニル製毛管を通して約 5 時間かけ、0.05 N 塩化アルミニウム水溶液 2 l のなかにかくはんしながら加え、透明な溶液を得た。この溶液を、pH 8 まで中和するのに要した水酸化ナトリウムの量および全 Al の定量値から、調製した塩基性 Al イオンの平均組成は、ほぼ  $[\text{Al}_2(\text{OH})_{4.5}]^{+1.5}$  であると推定した。

## 3) Fe および Al 水酸化物コロイドの調製

Fe コロイドは 32% の第 2 塩化鉄溶液 24 ml を 2 l の沸とう水中に注ぎ、20 分間沸とう後放冷させ、調製した<sup>7)</sup>。このコロイド溶液はやや黒味を帯びた赤色であり、調製後 1 年経過したのちも沈殿を生じない安定した状態である。

Al コロイドは、硫酸アルミニウムおよび酢酸カルシウムを定量的に混合して酢酸アルミニウム溶液を調製し、約 6% の同溶液 300 ml を 2 l の沸とう水中に注ぎ、5 分間加熱後ただちに水で冷却して調製した<sup>9)</sup>。

これらのコロイド溶液は、15 Å の細孔を持つセロファン膜を付けた透析器で、洗浄液とコロイド液がともに中性付近になるまで透析し、試料とした。両コロイドの粒子サイズは、正確に測定していないが、かなり小さいものである。たとえば、両コロイドは 1 年間静置しても沈殿を生じない。また倍率 1500 倍で光学顕微鏡による観測をしたが、粒子としてはまったく認められない。したがって、両コロイドが 0.1 μm より小さいことは確実である。

## 4) 腐植酸の調製

市販のニトロフミン酸アンモニウムを原料とし、前報<sup>1)</sup>と同じ方法で A 型真性腐植酸に相当する部分を分取し、精製して試料とした<sup>9)</sup>。

実験に使用した H 酸の分析および水溶液の性質を調べた結果は、前報で報告したが、その要点を示しておく。

HA の酸性基密度は、 $\text{p}K_a < 4$  および 4~11 の酸性基がそれぞれ 1.4 および 3.9 me/g である。HA 分子の平均分子量は浸透圧法により、約 38,000 の値を得た。また、0.1N NaCl 溶液中の HA 分子のサイズは、 $\text{FrOLY}$  の粘度式を適用して求めた値が約 101 Å であった。

HA 分子の拡がりや溶液の電解質濃度によって著しく変化するが、純水中で最大であり、NaCl 濃度 0.05N 付近ではほぼ最小に達した。

HA が安定した水溶液の状態にある範囲は、pH 5.2 および 6.8 の場合、NaCl 濃度はそれぞれ 0.05N および 0.3N 以下であるが、pH 8.0 では 0.5N を越えても安定が保たれた。また、0.033% の HA 水溶液から 6500 rpm で 10 分間遠心分離して、HA の沈殿が生成し始める条件は、NaCl 濃度 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 および 1.0N の場合、それぞれ pH 4.0, 4.3, 4.8, 5.8 および 6.5 付近であった。

## 5) リグニンスルホン酸

亜硫酸パルプ廃液から分取し、分画した平均分子量約 36,000 の 1 画分を用いた。Na 塩を基準としてこの LSA の活性基密度を示すと、スルホン基 1.94 me/g および

$pK_a < 8$ ,  $8 \sim 11$  および  $> 11$  の各弱酸基が, それぞれ  $0.38$ ,  $0.43$  および  $0.62 \text{ me/g}$  であった<sup>10)</sup>. また,  $\text{NaCl}$  濃度  $0.4 \text{ N}$  の水溶液中の  $\text{LSA}$  分子のサイズは約  $104 \text{ \AA}$  であった. すなわち,  $\text{HA}$  と  $\text{LSA}$  はほぼ同じ大きさの分子である.

### 3. 吸着実験の方法

吸着実験は次の方法で行った.  $50 \text{ ml}$  の三角フラスコに予定した条件に従って,  $\text{HA}$  あるいは  $\text{LSA}$ ,  $\text{NaCl}$  溶液,  $\text{pH}$  調節用の塩酸あるいは水酸化ナトリウム溶液, および試料粘土の懸濁液を加えて  $6 \text{ ml}$  とし, 1夜静置して吸着させた. 吸着終了後, 懸濁液を  $4000 \text{ rpm}$  で7分間遠心分離し, その上澄液の  $\text{HA}$  あるいは  $\text{LSA}$  の濃度を測り, 吸着量を算出した.  $\text{HA}$  および  $\text{LSA}$  の定量は, 紫外部の吸光法で行った. 上記上澄液中には紫外部に吸収を持つ粘土からの溶出物などがいくぶん含まれている. これは, 上記溶出物などの吸光係数と  $\text{HA}$  あるいは  $\text{LSA}$  との吸光係数の差を利用して補正した. なお,  $\text{HA}$  の吸着量と吸着時間との関係を,  $\text{Na-Mt}$  について,  $0.1 \text{ N}$   $\text{NaCl}$  濃度と  $\text{pH} 5.0$  の条件で行った結果は,  $1$ ,  $2$ ,  $4$  および  $12$  夜の吸着時間に対し, 吸着量はそれぞれ  $32.8$ ,  $35.3$ ,  $39.1$  および  $39.1 \text{ mg/g}$  であった. したがって, 1夜の吸着で, その条件における飽和吸着に近い値が得られる. ただし, ここで用いた  $\text{Na-Mt}$  は補足実験用に新たに調製した試料であるためか, 本実験の値に比べ高目となっている.

まえがきで述べたように, 吸着実験は  $\text{HA}$  分子のサイズを一定の大きさに保つため,  $\text{NaCl}$  を含む溶液で行った.  $\text{NaCl}$  濃度は,  $\text{HA}$  や  $\text{LSA}$  分子が溶液中ではほぼ最小に縮小し, 同時に  $\text{HA}$  は分子会合や沈殿を生成しないような,  $0.1 \sim 0.3 \text{ N}$  の範囲が適当である. しかし, 前報の場合と異なり, 本報では  $\text{Al}$  や  $\text{Fe}$  を保持する試料粘土が用いられるので, それらから  $\text{Al}$  や  $\text{Fe}$  のイオンなどが溶出する可能性がないとはいえない. このことを考慮し,  $\text{NaCl}$  濃度はできるだけ低くし, さらに  $\text{HA}$  の沈殿や会合が大量に生ずるなどの場合, そのことを察知できるように,  $\text{NaCl}$  濃度を  $0$ ,  $0.01$ ,  $0.04$  および  $0.1 \text{ N}$  とする条件でそれぞれ飽和吸着量を測定し,  $\text{NaCl}$  濃度と飽和吸着量の関係を示す曲線を求めることにした.

次に, この実験では, 前述のとおり,  $\text{NaCl}$  濃度および  $\text{pH}$  のおのおの条件における飽和吸着量を求める必要がある. 本報の第4および5図からも明らかのように,  $\text{HA}$  および  $\text{LSA}$  の吸着量は容易に飽和に達する. そして, 第4および5図の場合, 経験的ではあるが, 添加し

た  $\text{HA}$  の量と吸着された  $\text{HA}$  の量との関係を見ると, すべて, 吸着平衡の状態, 加えた  $\text{HA}$  の  $50\%$  以上が溶液中に残留する状態, すなわち吸着率が  $50\%$  以下であれば, 飽和吸着の状態であり, 実験の目的は達せられる. したがって, 各実験において,  $\text{HA}$  および  $\text{LSA}$  の添加量は, 吸着量が  $50\%$  以下になるように調節した.

その他の実験条件は以下のように行った.  $\text{pH}$  は  $6.5$  で行うように設定して調節したが, 結果は  $6.0 \sim 7.2$  の間に分布した.  $\text{HA}$  と  $\text{LSA}$  は  $\text{Na}$  塩として用いた. 吸着実験における懸濁液の粘土の濃度は, 試料粘土の種類によって, 約  $0.5\%$  から  $10\%$  の広い範囲に分布した. この理由は, 吸着実験における  $\text{HA}$  および  $\text{LSA}$  の濃度を, できるだけ同じ値にそろえることを優先させたためである. 単位重量の試料粘土が吸着する  $\text{HA}$  などの量は, 大きな差があるため,  $\text{HA}$  などの濃度をそろえるために, 粘土の添加量を調節した結果である. なお, 実験は室温  $20^\circ\text{C}$  前後で行った.

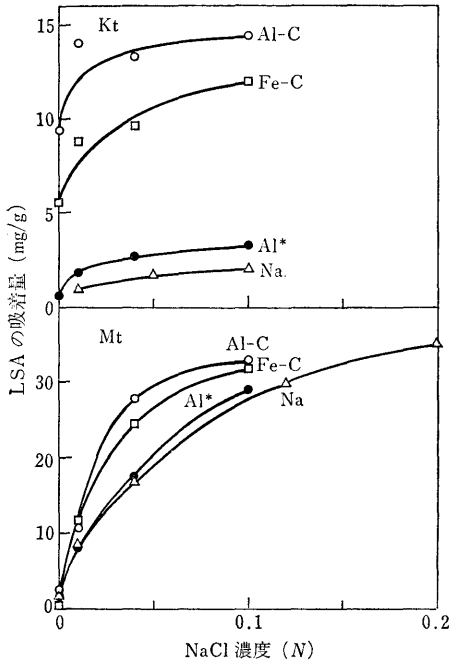
### 4. 吸着実験の結果と考察

#### 1) $\text{LSA}$ の吸着

$\text{LSA}$  の実験結果を第1図に示した. 図によると, 吸着量は, いずれの試料粘土の場合も,  $\text{NaCl}$  濃度の増加に応じ,  $0.04 \text{ N}$  付近までは急速に, それ以上の濃度では少しゆるやかに上昇している. この急増の部分は, おもに  $\text{LSA}$  分子のサイズが  $\text{NaCl}$  濃度の増加に対応して縮小する結果であると考えられる. その後の少しゆるやかな増加は,  $\text{NaCl}$  濃度の上昇により, さらにいくぶん  $\text{LSA}$  の分子サイズが縮小することと,  $\text{LSA}$  分子相互間の静電的な反発力の及ぶ距離が短縮され, より密に吸着が行われることによるものと考えられる.

$\text{NaCl}$  濃度  $0.1 \text{ N}$  における吸着量は, 曲線の変化の状態からみて, 最大値には達していないが, だいぶ近づいていると思われる. したがって, 吸着が  $\text{E}$  面に限られる  $\text{Na}$  粘土と他の試料粘土との吸着量の比とから, 各試料粘土による吸着が  $\text{F}$  面に及んでいるか否かについて, ある程度の見当は付けられる. しかし,  $\text{Na}$  粘土による  $\text{LSA}$  の最大吸着量は既報で述べたように, 明らかになっている. その値は  $\text{Na-Kt}$  および  $\text{Mt}$  それぞれ約  $6$  および  $40 \text{ mg/g}$  である<sup>5,10)</sup>. 基準となる  $\text{Na}$  粘土による吸着量を上記の値とした場合, 各試料粘土による  $\text{LSA}$  の吸着量がそれらの値をかなり上回るならば, その吸着が  $\text{F}$  面に及んでいることは, 論理上は確実である.

このような方法で  $\text{Na}$  粘土による吸着量と他の試料粘土の吸着量との比較を行うこととして,  $\text{NaCl}$  濃度  $0.1 \text{ N}$  における各試料粘土の飽和吸着量, およびそれらと  $\text{Na}$



第1図 カオリナイト (Kt) およびモンモリロナイト (Mt) によるリグニンスルホン酸の吸着量に対する NaCl 濃度の影響

pH : 6.1~7.0.

Al-C, 水酸化アルミニウムコロイド; Fe-C, 水酸化鉄コロイド; Al\*, 塩基性アルミニウムイオン; Na, ナトリウムイオン.

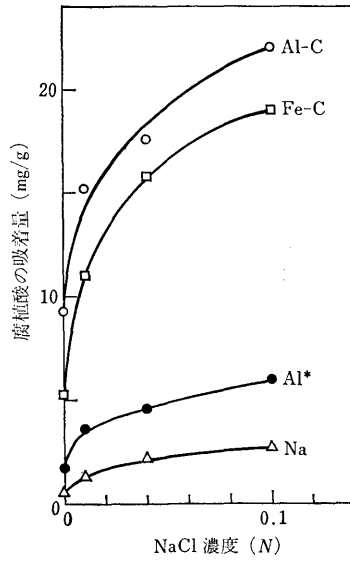
第1表 NaCl 濃度 0.1N における LSA の吸着量と Na 粘土の最大吸着量に対する倍率

	交換性陽イオンおよびコロイドの種類					
	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> * 塩基性 Al	Al 水酸化物コロイド	Fe 水酸化物コロイド		
カオリナイト	吸着量(mg/g)	2.0	6.0*	3.3	14.4	12.0
	Na-Kt の最大吸着量に対する倍率	1.0	0.55	2.4	2.0	
モンモリロナイト	吸着量(mg/g)	28	40*	29	33	32
	Na-Mt の最大吸着量に対する倍率	1.0	0.73	0.83	0.8	

\* Na 粘土による最大吸着量. pH : 6.1~7.0.

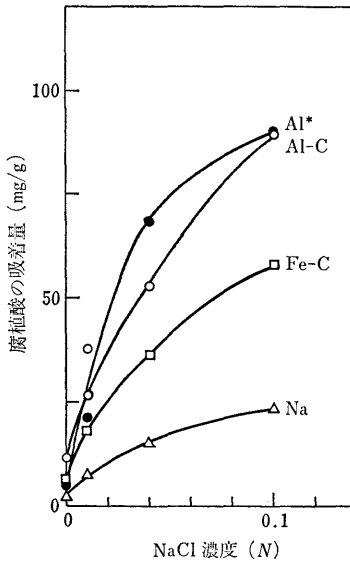
粘土の前述の最大吸着量との比を第1表に示す.

第1表によると, Al コロイド Kt, および Fe コロイド Kt による吸着量は Na-Kt による最大吸着量の 2.4 および 2.0 倍であるから, LSA が E および F の両面に吸着していると判断される. その他の各試料粘土による LSA の吸着量は, いずれも Na 粘土の最大吸着量以下であるから, E 面のみに LSA を吸着している可能性が強い.



第2図 Kt による腐植酸の吸着に対する NaCl 濃度の影響

pH : 6.1~7.2.



第3図 Mt による腐植酸の吸着に対する NaCl 濃度の影響

pH : 6.0~6.9.

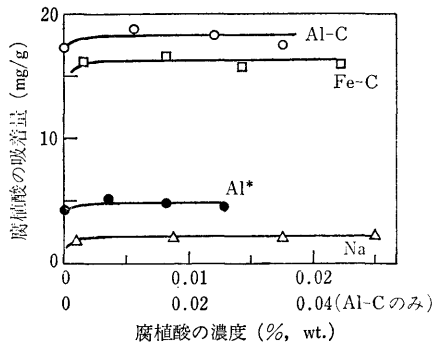
2) 腐植酸の吸着

Kt および Mt による HA の吸着実験の結果を, それぞれ第2および3図に示した. 吸着量と NaCl 濃度の関係を示す曲線には, HA が大量に沈殿を生ずるような不規則な結果は認められない. しかし, 上記の結果について検討する前に, 吸着量が HA の沈殿などによって影響

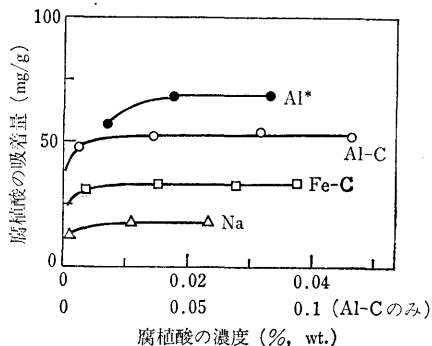
を受けている可能性がないか、念のために次の3点について検討したのでそれを説明する。①は、吸着が沈殿を含まないことを間接的に示すため、単分子層吸着であることを知る目的で、等温吸着線を求めた。②は、NaCl 溶液中で、アルミニウムイオンなどが溶出される可能性がないとはいえないので、NaCl を 0.1N の濃度で含む各試料粘土懸濁液を1夜静置し、その上澄液をHA溶液と混合して遠心分離を行ったとき、沈殿を生ずるかどうかを、③は、吸着実験で、遠心分離を行わずに、自然沈降によって上澄液を得た場合の吸着量はどうか、である。

①の実験条件は、NaCl 濃度を 0.04N とし、他は第2および3図の条件と同じである。NaCl 濃度を 0.04N とした理由は、HA の凝集が生じにくい条件で、はっきりと単分子層吸着であることを確認しておきたいと考えたためであるが、結果的には慎重すぎたようである。この結果を第4および5図に示した。各試料粘土による等温吸着線は、いずれも溶液中のHA濃度の広い範囲にわたり、吸着量がほぼ一定となった。すなわち、単分子層吸着であると判断された。

②は、Al コロイドおよびFe コロイドを保持する Kt



第4図 Kt による腐植酸の等温吸着線  
NaCl 濃度：0.04N, pH：6.5.



第5図 Mt による腐植酸の等温吸着線  
NaCl 濃度：0.04N, pH：6.5.

と Mt, 合計4種の試料について行った。結果は、いずれの試料粘土の場合も、HA の沈殿は生じなかった。③は、塩基性 Al および Al コロイドを保持する Mt について行った。結果は、遠心分離を行った場合の吸着量とともに 90 mg/g であったが、自然沈降の場合は 77 および 76 mg/g であった。この結果は、遠心分離の影響がいくぶんあるように受け取れる。しかし、それでも上記の値は、Na-Mt による最大吸着量 40 mg/g の約2倍であるから、F面にも吸着が及んでいるものと判断される。以上、3点について行った検討の範囲では、HA の沈殿や多重層吸着による著しい影響は認められなかった。

第2および3図の検討にもどる。図によると、いずれの曲線も NaCl 濃度の上昇に対応して吸着量が増加する傾向は LSA の吸着の場合と同じである。そして、NaCl 濃度 0.1N における Na 粘土による吸着量とその他の試料粘土による吸着量との比較によって、吸着がF面に及んでいるか否かを、ある程度見当づけることはできる。しかし、HA の吸着の場合も、LSA の場合と同様に、Na 粘土による HA の最大吸着量を基準とする方法を取ることにする。Na-Mt による HA の最大吸着量は、前報により、約 40 mg/g である。また Na-Kt については測定していないが、本報の LSA および HA の分子サイズおよび Na-Mt による LSA および HA の最大吸着量が、ともにほぼ等しいことから、Na-Kt による HA の最大吸着量を LSA と同様 6 mg/g と仮定して検討を進めることにする。

LSA の吸着の場合と同様に、NaCl 濃度 0.1N における各試料粘土による HA の吸着量、およびそれらと Na 粘土による上記の最大吸着量との比を第2表に示す。

第2表によると、Al コロイド Kt, Fe コロイド Kt, 塩基性 Al-Mt および Al コロイド Mt は、それぞれ Na-Kt あるいは Na-Mt の最大吸着量の 3.7, 3.2, 2.3

第2表 NaCl 濃度 0.1N における HA の吸着量と Na 粘土の最大吸着量に対する倍率

	交換性陽イオンおよびコロイドの種類					
	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> *	塩基性 Al	Al 水酸化物コロイド	Fe 水酸化物コロイド	
カオリナイト	吸着量(mg/g)	2.7	6.0*	5.9	22.0	19.1
	Na-Kt の最大吸着量に対する倍率		1.0	0.98	3.7	3.2
モンモリロナイト	吸着量(mg/g)	23	40*	90	90	58
	Na-Mt の最大吸着量に対する倍率		1.0	2.3	2.3	1.5

\* Na 粘土による最大吸着量, pH: 6.0~7.2.

および 2.3 倍であるから、F 面にも HA を吸着しているものと判断される。また、Fe コロイド Mt による HA の吸着量は Na-Mt の最大吸着量の 1.5 倍であるから、F 面に HA を吸着している可能性がある。

以上で、本報の目的について結果が得られたが、それらに含まれているいくつかの特徴点を指摘しておく。

第 1 は、本報で用いた各試料粘土に対する HA の吸着量は、LSA に比べ、一般的に高い。第 2 に、Na-Mt 以外の 3 種の Mt 試料は、HA をその F 面に吸着するが、LSA の吸着はすべて E 面に限定された。第 3 には、Kt による吸着は、LSA と HA の差が顕著ではなかった。第 4 に、塩基性 Al イオンおよび両コロイドは、いずれも間接的に粘土粒子の F 面に HA を吸着させる仲介を行う機能を持っている。

これらの特徴のうち、1～3 について簡単な考察を行う。第 1 の点については、LSA と HA の活性基の違いが原因であると考えられる。LSA 試料の活性基は、 $pK_a$  約 1.7 のスルホン基が 1.94 me/g、 $pK_a < 8$  および  $> 8$  の弱酸基がそれぞれ 0.38 および 1.05 me/g である<sup>10)</sup>。HA 試料の活性基は  $pK_a < 4$  のサリチル酸型あるいはフマル酸型の基が 1.4 me/g、 $pK_a < 11$  の弱酸基が 3.9 me/g である<sup>11)</sup>。pH 6.5 前後における吸着実験において、LSA の解離状態の基は主としてスルホン基である。一方 HA の解離状態の基はカルボキシル基である。スルホン基とカルボキシル基の酸素原子を、配位子としてのルイスの塩基の強さについて比べると、両基の酸としての強さの差からもわかるように、カルボキシル基のほうが塩基性が強く、配位結合を作りやすい。また、フタル酸およびサリチル酸型の基は 7 および 6 員環のキレートを形成できる。すなわち、LSA の吸着は、スルホン基によるイオン性の結合力の作用が中心となるが、HA の場合は、イオン結合、配位結合およびキレート結合が寄与しているものと考えられる。

第 2 の点は、第 1 で述べた、LSA の吸着がおもにイオン結合に依存していることに関係すると考えられる。結晶性粘土鉱物粒子の正味の荷電は、電気泳動法による測定の場合によると、粘土粒子が保持する交換性の陽イオンの種類に関係なく、負に保たれているようである<sup>11)</sup>。また、ハロサイト-アルミナゲル複合体の荷電が負に保たれる範囲は、アルミナの割合と pH に支配されるが、アルミナが 9% および 66% の場合、それぞれ pH が約 3 および 5.5 以上である<sup>12)</sup>。すなわち、正荷電のコロイドや多価陽イオンを保持する場合でも中性付近の pH では、正コロイドなどを保持した状態の結晶性粘土鉱物粒子の荷電は負であると考えられる。したがって、正コ

ロイドなどが付着していても、マクロでみれば F 面は負の状態である可能性が高い。Mt 粒子は単位重量当たりの負荷電密度が Kt に比べ大幅に高い<sup>13)</sup>。そして、Mt 粒子の層間に Al コロイドなどはそのサイズの点で侵入しにくいと考えられることを考慮すると、本報の両コロイド Mt 粒子の F 面の負の荷電密度は、Kt のそれよりかなり高いことが予想される。吸着に際し、表面付近の電位の影響を HA より強く受けると考えられる LSA は Kt 試料よりも Mt 試料に吸着しにくいことになると考えられる。第 3 点は、第 2 点の説明の後半部と同様、両コロイドを保持する Kt 試料の F 面の負の荷電密度は Mt の場合に比べ低く、F 面に保持されたコロイドなどに LSA が吸着することを妨げないものと推測される。

なお、両コロイド Kt についての結果は、まえがきで述べたように、同型置換によって生じた F 面の比較的強い酸性点に吸着した両コロイドを介して LSA および HA が吸着したものと考えられる。

以上のように、粘土粒子の F 面に、Al コロイドなどを仲介として HA が吸着することを示す有力な資料を、間接的な方法であるが、実験的に求めることができた。今後さらに、この結果を他の方法で確認する必要があるが、同時にコロイドの保持量や pH などの詳細な条件との関係、あるいは実際の土壌の状態に近い条件を考慮した検討を行う必要がある。本報告はそれらを行ううえで、一つの手がかりになると考えられる。

## 5. 要 約

1)  $Na^+$  および塩基性 Al の両イオン、および Al と Fe の水酸化物コロイド (Al および Fe コロイド) をそれぞれ保持する、カオリナイト (Kt) およびモンモリロナイト (Mt) による真性腐植酸 (HA) およびリグニンスルホン酸 (LSA) の吸着実験を行った。

HA および LSA は、それぞれ平均分子量約 38,000 および 36,000 で、塩化ナトリウム (NaCl) 溶液中の分子サイズがそれぞれ 101 Å (0.1 N NaCl 中) および 104 Å (0.4 N NaCl 中) である。

2) 吸着実験は、溶液中で HA および LSA 分子が一定の大きさを保ち、分子会合や沈殿を生じない条件である 0.1 N NaCl 溶液で行った。Na 粘土による HA および LSA の吸着は、粘土粒子の端面 (E 面) に限定されることがほぼ確実である。Na-Kt による HA および LSA の最大吸着量を 6 mg/g、Na-Mt による両分子の最大吸着量を 40 mg/g とし、他の試料粘土による HA および LSA の吸着量が、上記 Na-粘土の最大吸着量をかなり上回る場合は、吸着が粘土粒子の層面 (F 面) に

及んでいるものと判定した。

3) 吸着実験の結果から判断して、LSA をF面に吸着したと考えられる試料粘土は、Al コロイド Kt および Fe コロイド Kt であった。また、HA をF面に吸着すると判定されたのは、Al コロイド Kt, Fe コロイド Kt, 塩基性 Al-Mt, Al コロイド Mt であり、Fe コロイド Mt もその可能性が認められた。

4) この実験で用いられた塩基性 Al イオン, Al コロイドおよび Fe コロイドは、いずれも粘土粒子のF面に間接的にHAを吸着させる機能を持っているものと判断された。

5) Al コロイド Kt および Fe コロイド Kt へのHAおよびLSAの大量の吸着は、同型置換によってF面に生じている、比較的強い酸性点に保持されたコロイドを介して行われたものと推測される。

#### 文 献

- 1) 小山 実：ナトリウムモンモリロナイトによる腐植酸の吸着, 土肥誌, 52, 67~73 (1981)
- 2) SCHOFIELD, R. K. and SAMSON, H. R.: Flocculation of Kaolinite Due to the Attraction of Oppositely Charged Crystal Faces. *Discuss. Faraday Soc.*, 18, 135~145 (1954)
- 3) ラッセル, E. J. 著, 高井康雄他訳：土壌の世界, p.5~23, 講談社 (1971)
- 4) 吉田 稔：カオリナイト, アロフェンおよびイモゴライトの酸性性格, 土肥誌, 42, 329~332 (1971)
- 5) 小山 実：カオリン粘土によるリグニンスルホン酸の吸着, 同上, 50, 107~110 (1979)
- 6) 吉田 稔・川畑洋子：塩基性アルミニウムイオンの形態とカチオン交換樹脂による吸着, 同上, 41, 449~452 (1970)
- 7) ヤーゲンス, B.・ストラウマニス, M. E. 著, 玉虫文一訳：コロイド化学, p.21, 培風館 (1967)
- 8) 田中元治編：無機化学全書 X-I-I アルミニウム, p.201, 丸善 (1975)
- 9) 熊田恭一：土壌有機物の化学, p.13~14, 東京大学出版会 (1977)
- 10) 小山 実：ナトリウムモンモリロナイトによるリグニンスルホン酸の吸着, 工化, 73, 1033~1037 (1970)
- 11) JENNY, H. and REITEMEIER, R. F.: Ionic Exchange in Relation to the Stability of Colloidal Systems. *J. Phys. Chem.*, 39, 593~604 (1937)
- 12) 渡辺 裕：土壌中の粘土粒子の界面動電現象に関する研究, 農技研報B, 16, 91~148 (1966)
- 13) 日本粘土学会：粘土ハンドブック, p.95, 技報堂 (1967)