

# アルギン酸存在下でのシリカ粒子の凝集:二種類の陽イオンの混合効果

## Aggregation of colloidal silica in the presence of alginate:Mixing effect of two cations

○阿部勉\*、小林幹佳\*

Tsutomu ABE, Motoyoshi KOBAYASHI

### 1. はじめに

自然水中に存在するコロイド粒子は物理的、化学的要因により分散・凝集を繰り返し、水理学的な輸送単位を変化させる。さらに、自然水中には腐植物質と多糖類により大半が構成される天然有機物(Natural Organic Matter, NOM)が存在している。NOMは容易にコロイド粒子表面に付着し、表面特性を修正する。これまでの研究において正に帯電したヘマタイト粒子( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )の凝集・分散特性が腐植物質や多糖類の存在によって変化することが知られている(Mylonら, 2004、Chenら, 2006)。しかし、多糖類が負に帯電した粒子の凝集に与える効果は十分には理解されていない。また、自然水のように複数の塩が存在する場合の凝集挙動はあまり検討されていない。そこで本研究では、二種類の陽イオンの混合が、多糖類の代表として選んだアルギン酸の存在下において、負に帯電したコロイド粒子の代表といえるシリカ粒子の凝集に与える効果を実験により検討する。

### 2. 実験

コロイド粒子は凝集の進行に伴って粒子直径を増加させる。本実験ではシリカ粒子懸濁液に二種類の陽イオンとアルギン酸を加えて凝集を誘発させた。凝集による粒子直径の経時変化は動的光散乱法(Dynamic Light Scattering, DLS)によって測定した。粒子直径の経時変化から求められる粒子直径の変化速度を凝集速度  $dd/dt(\text{nm/s})$  とし、これにより凝集過程を評価した。また、比較のために  $\text{CaCl}_2$  のみによる凝集実験と  $\text{CaCl}_2$  に加えてアルギン酸を加えた場合の凝集実験も行なった。アルギン酸と二種類の陽イオンを加える場合の凝集過程は急速凝集領域における凝集速度  $(dd/dt)_{\text{salt}}$  を基準として検討した。

#### 2.1 実験試料

標準コロイド粒子として日本触媒 KE-P10 シリカを用いた。シリカ粒子( $\text{SiO}_2$ )は高球形度と単分散性に優れているため、凝集現象の単純化に適している。また、 $\text{SiO}_2$ は石英や粘土鉱物などの主成分として天然に存在するため自然水中のコロイド粒子のモデルといえる。平均直径はDLSで測定し149.82nmであった。

多糖類としてアルギン酸を用いた。アルギン酸などの多糖類は湖沼中で天然有機物の10~30%、海中では50%以上を占めている。アルギン酸は褐藻類の細胞間物質の主成分であり、直鎖状の酸性多糖類である。実験には、sigma-aldrich社製のアルギン酸ナトリウムを使用した。アルギン酸の分子量は粘度測定より78kDaであった(細田,2008)。アルギン酸とシリカ粒子は共に通常のpHでは負に帯電している。

凝集を誘発させる塩溶液として  $\text{CaCl}_2$  溶液に加えて  $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$  または  $\text{MgCl}_2$  溶液をそれぞれ混合したものを使用した。

---

\*岩手大学農学部

\*Faculty of Agriculture, Iwate University

キーワード: コロイド、シリカ、アルギン酸、二種類の陽イオン、凝集速度

Key words : colloid, silica, Alginate, two cations, aggregation rate

## 2.2 実験条件および手順

実験ではシリカ粒子の濃度を  $C_{Si}=0.4 \text{ mg/L}$ 、アルギン酸濃度は  $1.6 \text{ mg/L}$  に固定した。塩溶液については急速凝集領域にある  $0.1 \text{ mol/L}$  の  $\text{CaCl}_2$  溶液に  $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$  または  $\text{MgCl}_2$  溶液の濃度を変えてそれぞれ混合したものを使用した。

次に実験手順を記す。分光光度計用のセルに分散状態にあるシリカ粒子を含む懸濁液、純水、アルギン酸溶液、塩溶液をこの順番で添加し、合計  $2 \text{ ml}$  になるように調節した。溶液の混合後、セルを Zetasizer – NANO zs (MALVERN 社製) にセットし、粒子直径の経時変化を DLS により測定した。実験に用いた各試料は測定前に恒温水槽に浸し、温度を  $25^\circ\text{C}$  に調節した後に実験に使用した。 $\text{CaCl}_2$  のみによる凝集実験と  $\text{CaCl}_2$  に加えてアルギン酸を加えた場合の凝集実験における実験手順も同様である。

## 3. 結果と考察

実験により得られた相対的な凝集速度の変化を Fig.1,2 に示す。Fig.1,2 における実線は  $0.1 \text{ mol/L}$  の  $\text{CaCl}_2$  とアルギン酸を混合した場合の凝集速度を示し、点線は基準とした急速凝集領域における凝集速度  $(dd/dt)_{\text{salt}}$  を示している。

Fig.1 より Ca とアルギン酸による凝集速度と比べて  $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$  の濃度の増加に伴って凝集速度が低下していることが分かる。また、一価塩の  $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$  と比べて二価塩の  $\text{MgCl}_2$  を混合した場合の方が凝集速度の低下が大きいといえる。Fig.1 の横軸をモル濃度からイオン強度に変えたグラフが Fig.2 である。横軸をイオン強度に変えた場合、凝集速度の低下は Fig.2 に破線で示したような一本の直線上にのることが見出せる。これは凝集速度の低下がイオン濃度ではなく、イオン強度によって支配されていることを示唆している。

## 4. おわりに

本研究でアルギン酸存在下のシリカ粒子懸濁液に二種類の塩を混合した場合の凝集に与える効果は凝集速度を低下させる形で表れることが確認できた。また、この凝集速度の低下はモル濃度ではなく、イオン強度に比例しているといえる。

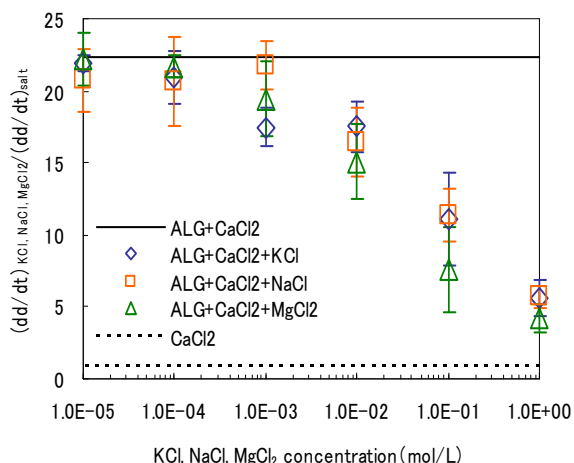


Fig.1 凝集速度とモル濃度の関係  
Aggregation rate vs. mol concentration

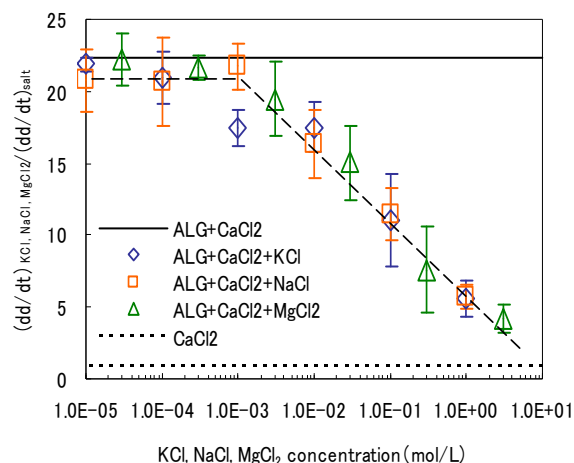


Fig.2 凝集速度とイオン強度の関係  
Aggregation rate vs. ionic strength

[文献] Mylon SE et al.(2004)Langmuir 20, 9000, Chen KL et al.(2006)Environ. Sci. Technol. 40, 1516

細田(2008)岩手大学農学部卒業論文