

## フミン酸吸着イモゴライト膜の接触角と表面粗さ Contact angle and surface roughness of the imogolite membrane fabricated with different concentration of humic acid

○山下 祐司, 熊谷 光洋, 足立 泰久

Yuji YAMASHITA, Mitsuhiro KUMAGAI, Yasuhisa ADACHI

### 1. はじめに

土の濡れ性は土壌中の水移動や土壌水の熱力学的状態を決定する支配因子の一つである。一般に、固体表面の濡れ性は平坦面上におかれた液滴がなす接触角によって評価できる。しかし、土の接触角は土壌マトリクスの不均質性や複雑な形状のために直接計測することは困難であり、水滴浸入時間や毛管浸潤速度などの間接測定法で決定されている<sup>1,2</sup>。そこで本研究では、接触角の概念を直接適用できる平坦面を土壌構成成分で作成し、その濡れ性を評価することを試みた。具体的には、フミン酸を吸着させた粘土薄膜を作成して接触角を液滴法で決定するとともに、原子間力顕微鏡 (AFM) で粘土薄膜表面の凹凸を計測することで、表面粗さを考慮した接触角を評価した。

### 2. 実験方法

<粘土薄膜の作製>粘土鉱物として中空繊維状のイモゴライトを供した。イモゴライトは岩手県北上市の非アロフェン質黒ボク土パミス層より採取し、以下の手順で精製した。土塊を蒸留水に浸して浮遊するイモゴライト薄片を収集し、5%過酸化水素水に 80°C で 6 日間浸漬し有機物を除去した。得られた懸濁液を HCl 溶液で pH4-5 に調整し、遠心分離でストークス径 500 nm 以下の画分を分取し、これを精製イモゴライトとした。pH を 4 に保ちながら、0.2 mg/L イモゴライト分散液に 0-540 mg/L フミン酸溶液 (Aldrich Co.) を加え、24 時間振盪した。各分散液 10 mL を吸引ろ過装置に流し入れて 0.22 μm 濾紙 (GVWP02500) 上にイモゴライトを濃集させた。この濾紙をスライドガラスに固定して 12 時間デシケータ乾燥し、これをフミン酸吸着イモゴライト膜 (HAIM) とした。

<接触角測定>イモゴライト膜に 2 μL の蒸留水を高さ 5 mm から電動シリンジポンプで滴下した。これを CCD カメラで録画して静止画から接触角を決定した。測定は 20°C で二回行った。実験によって測定された接触角は見た目の接触角  $\theta_R$  とし、凹凸のある面の接触角を表現した Wenzel モデルを用いて Young の接触角  $\theta_E$  を推定した。

$$\cos \theta_R = R \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} = R \cos \theta_E \quad (1)$$

ここで、 $\gamma_S$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_L$  はそれぞれ固-気, 固-液, 気-液界面の界面張力,  $R$  は投影面積に対する有効表面積の比 (Wenzel's  $R$ ) であり AFM で測定できる。

<表面粗さ測定>HAIM の表面粗さを評価するために、AFM (Dimension3100, Veeco) を用いて表面状態画像を得るとともに、凹凸の平均深さ ( $R_a$  値), 有効表面積を測定した。スキャン速度は 0.5003 Hz, スキャン面積は 10 μm × 10 μm とした。

### 3. 結果と考察

図 1 は HAIM の液滴法から得られた接触角  $\theta_R$  と添加フミン酸濃度の関係を示している。

フミン酸を添加していないイモゴライト膜で  $\theta_R$  は  $0^\circ$  となった（完全濡れ）。この結果はイモゴライト自体が親水的であることを示している。一方、フミン酸を添加した場合には、フミン酸濃度の増加に伴って  $\theta_R$  が増加し、フミン酸濃度 270 mg/L 以上で一定となった。この結果は、フミン酸がイモゴライトに吸着することで HAIM がより疎水的になったことを示している。また、一定値の存在はイモゴライトに対するフミン酸の吸着が飽和したことに対応すると考えられる。接触角の発現が化学的な疎水性か、表面粗さに由来するかを検証するために、HAIM の表面形状を AFM で計測した。表 1 に、AFM で計測された 0, 180, 540 mg/L フミン酸添加における HAIM の  $Ra$  値、投影面積  $100 \mu\text{m}^2$  に対する有効表面積、Wenzel's  $R$ ,  $\theta_R$ ,  $\theta_E$ , および表面粗さに由来する接触角 ( $\theta_E - \theta_R$ ) を示す。フミン酸添加量の増大にともない、 $Ra$  値、有効表面積が減少している。これはフミン酸添加により HAIM 表面がより滑らかになっていることを表している。また、表面粗さに由来する接触角 ( $\theta_E - \theta_R$ ) は 180, 540 mg/L フミン酸添加において、それぞれ 7%, 2% の寄与率であった。これらの結果から、HAIM 膜の濡れ性の変化は、おもにイモゴライト表面に吸着したフミン酸の疎水的な化学構造に起因することが明らかとなった。

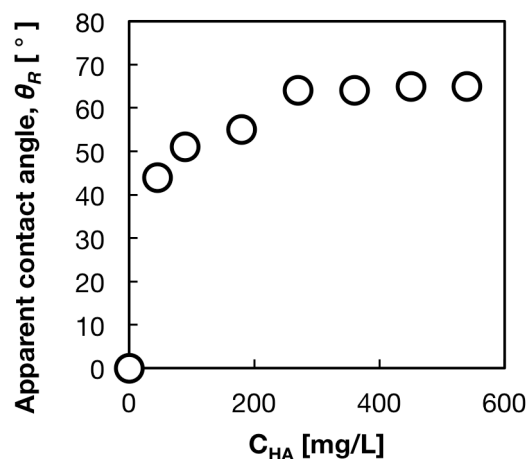


図 1. フミン酸吸着イモゴライト膜に滴下された液滴の接触角と添加フミン酸濃度の関係<sup>3</sup>

表 1. AFM で計測された異なるフミン酸濃度のイモゴライト膜に関する凹凸の平均深さ ( $Ra$ ), 有効表面積, 投影面積に対する有効表面積の比 (Wenzel's  $R$ ), みための接触角 ( $\theta_R$ ), Young の接触角 ( $\theta_E$ )<sup>3</sup>

$C_{HA}$ [mg/L]	$Ra$ [nm]	Actual surface area for $100\mu\text{m}^2$ [ $\mu\text{m}^2$ ]	Wenzel's $R$ [-]	$\theta_R$ [ $^\circ$ ]	$\theta_E$ [ $^\circ$ ]	$\theta_E - \theta_R$ [ $^\circ$ ]
0	120	120	1.20	0	N/A	N/A
180	71	111	1.11	55	58.9	3.9
540	60	105	1.05	65	66.3	1.3

#### 4. 引用文献

1. Leelamanie, D.A.L., and Karube, J. (2007) *Soil Sci. Plant Nutr.*, **53**, 711-719.
2. Shang, J., Flury, M., Harsh, J.B. and Zollars, R.L. (2008) *J. Colloid Interface Sci.*, **328**, 299-307.
3. Yamashita, Y., Kumagai, M., and Adachi, Y. (2015) *Humic Subst. Res.*, **11**, 1-7.