

シリカ・リゾチーム混合懸濁液の降伏値：ゼータ電位および吸着量の影響

The effect of zeta potential and adsorption mass on yield stress
of mixture of silica suspension with lysozyme

○山口 敦史*, 小林 幹佳**

○Atsushi Yamaguchi*, Motoyoshi Kobayashi**

1. 研究の背景

土壌や濁水中に存在する粘土鉱物や酸化物などのコロイド粒子は、栄養塩や汚染物質の担体として働くため、その輸送挙動の解明は水域の保全や土壌汚染の防止などにつながる。多くの場合、自然環境中には腐植や多糖類、タンパク質などの有機物が含まれている。これらの有機物はコロイドに吸着し、コロイド間の相互作用を変化させることで分散凝集状態、ひいては輸送挙動に影響を与える。したがって、有機物が存在するときのコロイド間の相互作用を明らかにすることは環境技術的側面から重要である。

本研究では、有機物が吸着した粒子表面の性質と粒子間相互作用の関係を明らかにすることを目的に、モデル系としてシリカ粒子とリゾチームの混合懸濁液を用いて研究を行った。リゾチームのシリカへの吸着量、リゾチームが吸着したシリカ表面近傍の電位であるゼータ電位、粒子間相互作用の指標となる懸濁液の降伏値を系統的に測定することで、粒子の電位だけでなく粒子表面の不均一性が粒子間相互作用に与える影響について考察した。

2. 試料と実験方法

2.1 実験試料

モデルコロイド粒子としてシリカを、モデル有機物としてリゾチームを採用した。シリカ (KE-P30, 日本触媒) は粒径が 302 ± 20 nm のものを用いた。リゾチーム (Sigma Aldrich) は大きさが $3 \times 3 \times 4.5$ nm の長球状であり、立体安定性の高いタンパク質である。本研究の実験条件である 10 mM KCl において、電気泳動移動度より算出されたリゾチームのゼータ電位は、pH 5 および pH 7 でそれぞれ 31 mV と 16 mV であった。

2.2 実験方法

リゾチームの吸着量、リゾチームの吸着したシリカのゼータ電位、リゾチームの吸着したシリカ懸濁液の降伏値を測定した。はじめにシリカ濃度を 50 g/L, KCl 濃度を 10 mM, リゾチームとシリカの質量比を 0~0.024, pH 5 または 7 に調整し、24 時間ゆるやかに振とう攪拌し、試料懸濁液を作成した。この懸濁液を用いて、吸着量は depletion 法により、ゼータ電位はコロイド振動電流法により測定した。降伏値はベーンセン断試験法により測定した。ただし、降伏値の測定に用いた懸濁液はシリカ濃度を 50 wt% (31 vol%) とし、その他の条件はゼータ電位と吸着量の測定に用いた懸濁液と同様の方法で調製した。

3. 結果と考察

吸着量およびゼータ電位の測定から、はじめに負の値であったシリカのゼータ電位 (pH 5

* 筑波大学大学院 生命環境科学研究科 University of Tsukuba ** 筑波大学 生命環境系 University of Tsukuba

キーワード：コロイド・粘土，レオロジー，土粒子の物理化学的性質

で-10 mV, pH 7 で-41 mV)がリゾチームの吸着に伴い 0 mV (等電点)に近付き, さらに吸着量が大きくなると荷電反転し, ゼータ電位が正になることが示された. 吸着量の測定では, pH 7 のときの最大吸着量が pH 5 のときに比べ 3 倍程度大きくなった. これは pH 7 においては, リゾチームのゼータ電位が小さくリゾチーム間の静電的な反発力が小さいことと, シリカが強く負に帯電しておりリゾチームを強く引き付けることによると考えられる.

Figure 1 に降伏値の測定値と対応するシリカのゼータ電位を示す. 図より, pH 5 と 7 いずれにおいても等電点付近で降伏値が最大となり, ゼータ電位の絶対値が大きくなるにしたがって降伏値が減少している. この結果は, ゼータ電位の絶対値が大きくなるにつれてシリカ粒子間の静電的な反発力が大きくなることに対応する. 一方で, pH 5 と pH 7 では降伏値の最大値が異なること, いずれの pH においてもグラフが等電点に対して非対称であること, ゼータ電位の絶対値が同じであっても異なる降伏値をとることがわかった. これらの結果はゼータ電位のみに基づいた相互作用の考察だけでは説明できず, 表面の不均一性に起因する引力や反発力が働くことを示している.

Figure 1 において, 降伏値が検出されるゼータ電位の範囲は, pH 5 では-9 から 14 mV であり, ゼータ電位が正のときの方が広い. 一方で, pH 7 では-22 から 12 mV であり, 降伏値が現れるゼータ電位の範囲は負のときの方が広い. この結果は, リゾチームの吸着によってシリカ表面の荷電分布や構造が不均一になったためだと考えられる. そこで, この不均一さを表す値として, 吸着量を各 pH における最大吸着量で除した相対的な吸着量を用いた (Fig. 2). 最大吸着量のときにはすでに吸着しているリゾチームからの反発力によって新たなリゾチームは吸着できない (Fig. 3). このことから, 相対的な吸着量はシリカ上のリゾチーム間の反発力が働かない領域の割合を反映する. pH 5 と 7 では等電点での相対的な吸着量はそれぞれ 0.3 と 0.5 であった (Fig. 2). このとき pH 5 では, ゼータ電位が正の領域においても, 近接する 2 つのシリカのうちの一方のシリカに吸着したリゾチームがもう一方のシリカの負に帯電した表面と向かい合い, その間に引力が働くと考えられる (Fig. 3). 結果として, pH 5 ではゼータ電位が正のときに降伏値が広い範囲で検出されたと考えられる. 一方で, pH 7 のときは等電点における相対的な吸着量が 0.5 であるため, ゼータ電位が負の領域では上記の引力が作用する. しかし, ゼータ電位が正のときには吸着量が大きく, 近接した 2 つのシリカそれぞれに吸着したリゾチームが近接もしくは重なるために反発力が働く. これらの引力と反発力の存在によって, pH 7 においては, ゼータ電位が負のときの方が正のときに比べ降伏値が検出される範囲が広がったと考えられる.

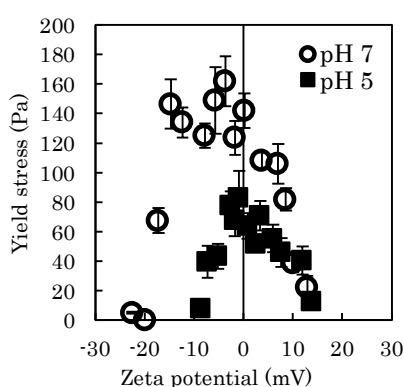


Fig. 1 Yield stress vs. zeta potential

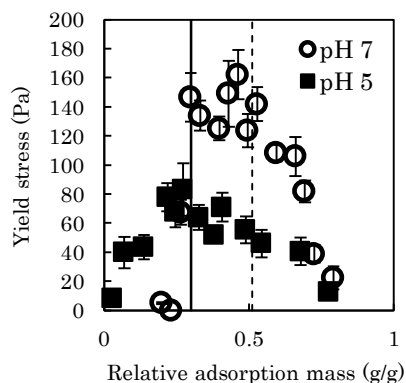


Fig. 2 Yield stress vs. relative adsorption mass

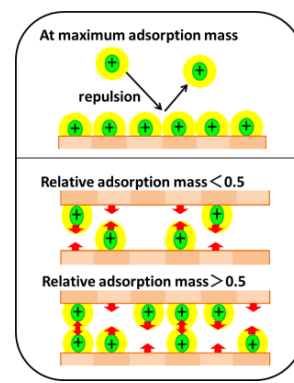


Fig. 3 Schematic representation of silica surface with lysozymes