

アルミナビーズ充填カラム中におけるセルロースナノクリスタル粒子の沈着挙動 Deposition of cellulose nanocrystal particles through a packed alumina beads column

○杉本卓也*, 小林幹佳*

Takuya SUGIMOTO* and Motoyoshi KOBAYASHI*

1. はじめに

土壌の間隙水中には、粘土鉱物や金属酸化物、有機物といった微細なコロイド粒子が存在している。これらのコロイド粒子は、吸着した汚染物質や栄養塩とともに環境中を移動することが指摘されている。したがって、汚染物質の輸送動態を把握する上での基礎情報として、コロイド粒子の輸送特性を理解することが重要である。コロイド粒子の輸送特性を特徴づける沈着速度理論は、理論的に扱いやすい球形粒子について発展してきた。しかしながら一般に、環境中に存在するコロイド粒子は板状や棒状のような非球形粒子である。加えて、粘土鉱物は大きさが不揃いかつ表面の電荷が pH に依存して変化するので、形状以外の輸送特性に影響を与える因子を固定した実験の設定が難しい。

本研究では、大きさが 100 nm 程度に微細化された棒状の有機物ナノ粒子であるセルロースナノクリスタル(CNC)粒子に着目した。CNC は長さや太さの分布が狭い上、表面の解離基が硫酸基に置換され、pH に依存しない負の電荷を帯びる。したがって、CNC 粒子の形状や帯電量を固定し、溶液組成や充填試料の帯電量が CNC 粒子の沈着挙動へ与える影響に着目したモデル実験を設定することができる。そこで、輸送粒子の形状と充填粒子の帯電挙動が輸送特性に与える効果を明らかにすることを目的とし、pH に依存する電荷を持つアルミナビーズを充填したカラム中における CNC 粒子の輸送挙動への pH の影響を実験的に調べた。

2. 試料と方法

2.1 試料 ナノ粒子として CNC 粒子、充填試料として pH 依存荷電を有するアルミナビーズを用いた。CNC 粒子の平均長さは 76 nm、平均太さは 3.4 nm と報告されている。アルミナビーズについては、既往研究[1]と同一試料で直径 0.3 mm のものを用いた。電解質溶液として NaCl 溶液を、トレーサーとして NaNO₃ 溶液を使用した。また、HCl と NaOH 溶液を用いて pH を調整した。

2.2 方法 まず、CNC 粒子の帯電量を評価するために、NaCl 濃度を 1 mM に固定し、pH を系統的に変化させて電気泳動移動度を測定した。測定した電気泳動移動度を粒径の小さい粒子にも適用できる Henry-Ohshima の電気泳動の理論式を用いて粒子表面の帯電量を表すゼータ電位に換算した。アルミナビーズのゼータ電位については、既往研究において流動電位法を用いて同一試料について測定された値を参照することとした[1]。

次に、カラム輸送実験を行うために、直径 1.8 cm、高さ 5.3 cm のアクリル製カラムに、間隙率 0.38 となるようにアルミナビーズを水中充填した。流量は 5.0×10^{-2} mL/s とした。1 mM NaCl 溶液をカラムの下端から上端へと通液し、カラムからの流出液の電気伝導度が安定するまで通液した。その後パルス入力に対する流出液の NaNO₃ 濃度あるいは CNC 粒子濃度の時間変化を見るために、1 mM NaCl 溶液に 0.1 mM NaNO₃ を加えた溶液、あるいは CNC を加え 0.05 wt% CNC 濃度に調整した懸濁液を 20 秒間通液し、再度 1 mM NaCl 溶液に切り換えて通液する操作を 1 セットとして、これをそれぞれ 3 回繰り返した。カラムからの流出液は分光光度計に設置したフローセルに送液し、流出液の吸光度の時間変化を測

*筑波大学生命環境系 Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

キーワード：ナノ粒子、沈着、電荷反転、pH

定した。事前に測定した検量線から、吸光度を NaNO_3 濃度と CNC 粒子濃度に換算した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に NaCl 1 mM における CNC 粒子およびアルミナビーズのゼータ電位の実測値と pH の関係を示す。CNC 粒子のゼータ電位の値は pH によらず、ほぼ一定値を示した。したがって、使用した CNC 粒子が表面の硫酸基により、pH に依存しない表面電荷を帯びていることが確認できた。一方、アルミナビーズのゼータ電位は低 pH では正の値を示し、pH の増加にともない減少し pH 7 付近でゼータ電位がゼロとなる等電点を示した。さらに高い pH では、アルミナビーズのゼータ電位は負の値を示した[1]。これはアルミナ表面の水酸基におけるプロトンの脱吸着によるものと考えられる。

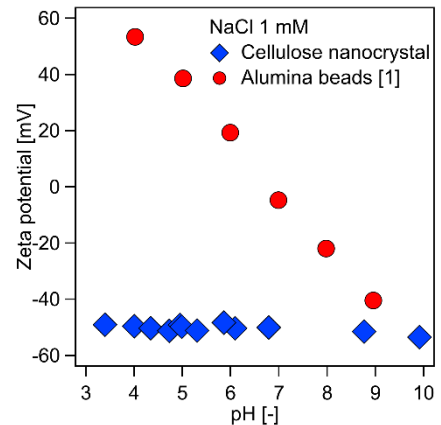


Fig.1 CNC およびアルミナビーズ[1]のゼータ電位の pH 依存性。

Fig. 2 (a) に流出液中の NaNO_3 濃度と異なる pH における 1 回目の通液時の CNC 粒子濃度と PV (PV: 流出液量/間隙体積) の関係を示す。pH 7 以下では最大相対濃度がおよそ近い値になっている一方で、pH 7 以上では pH の増加にともない最大相対濃度も増加した。これは等電点以上の pH ではアルミナビーズが負に帯電しているため、電気的な斥力により沈着が阻害されたためと考えられる。pH 9.87 での結果はトレーサー実験の結果とほぼ重なったため、ほとんど沈着しなかったものと考えられる。Fig. 2 (b) に代表的に pH 5.73 において 1 回目から 3 回目まで通液した際の CNC 粒子濃度と PV の関係を示す。回数を重ねる毎に、最大相対濃度が増加した。これはアルミナビーズの表面が沈着した CNC で被覆されたことによるブロッキング効果によって沈着が阻害されたためだと考えられる。

4. 結論

アルミナビーズの等電点以上では、負に帯電したアルミナビーズと CNC 粒子間の電気的な斥力により、CNC 粒子の沈着が阻害された。一方で、3 回の反復通液において沈着した CNC 粒子がアルミナ表面を被覆したことによるブロッキングが観測された。今後は沈着とブロッキングを考慮した移流分散方程式を用いた解析を行い、沈着速度などの CNC 粒子の輸送係数を評価する必要があると考えられる。

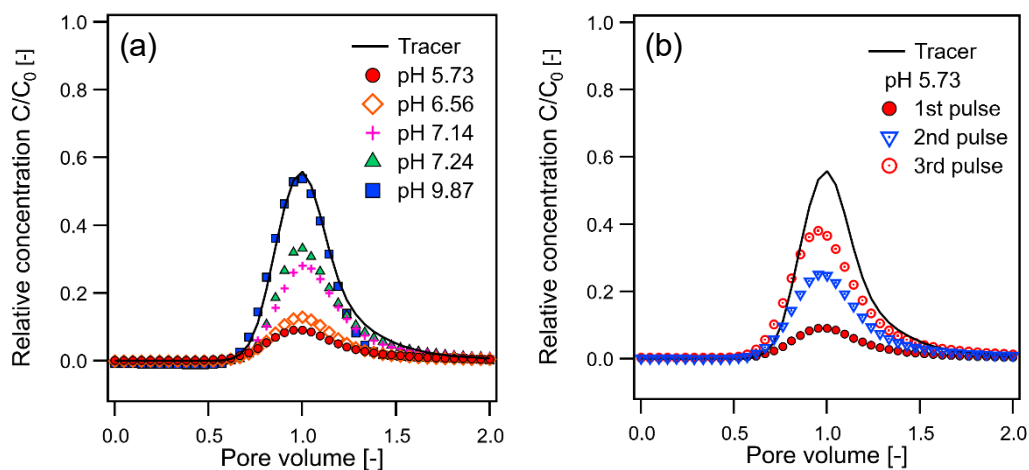


Fig.2 パルス注入による破過曲線。実線はトレーサー、記号は CNC を用いた実験値。(a) 異なる pH における一回目通液時における実験値。(b) pH 5.73 における 1 回目から 3 回目の通液時の実験値。

謝辞 本研究は JSPS 科学研究費助成 (19H03070, 21K14939) の補助を受けました。

[1] T. D. Pham et al., Colloids and Surfaces A, Vol.436, 148-157, 2013.