

モデルマイクロプラスチック粒子の臨界凝集濃度への流れの効果 Flow effects on critical coagulation concentration of model microplastic particles

○杉本卓也*, 高家輝**, 小林幹佳*

Takuya SUGIMOTO*, Jiahui GAO**, and Motoyoshi KOBAYASHI*

1. はじめに

近年、微細なマイクロプラスチック粒子の環境中における挙動が注目されている。マイクロプラスチック粒子は一種のコロイド粒子であり、その輸送特性は大きな集合体を形成しやすいかという凝集分散特性に大きく左右される。したがって、マイクロプラスチック粒子の環境中における輸送動態を把握する上での基礎情報として、コロイド粒子の凝集分散特性を理解することが重要である。近年、電気的な斥力が支配的な緩速凝集領域から分子間力に起因するファンデルワールス引力が支配的な急速凝集領域への転移条件を与える臨界凝集濃度（CCC）と粒子の表面電荷密度の関係が、電気泳動測定による帯電量の実測値を相補的に用いることで、粒子やイオン種によらず DLVO 理論で予測可能であることが示されてきた。一方で、既往の研究の多くは流れがなくブラウン運動によって凝集が起こる場合にのみ着目しており、環境中に通常存在する流れ場において凝集が起こる場合の CCC に着目した研究例は少ない。

そこで本研究では、モデルマイクロプラスチック粒子の1つであるポリスチレンラテックス粒子を用いた流れのないブラウン凝集速度と転倒攪拌による流れ場中での凝集速度の実測値について、電気泳動から得た帯電量を用いた理論モデル解析を行い、CCC への流れの影響を検討した[1]。

2. 試料と方法

2.1 試料 コロイド粒子としてポリスチレンラテックス（PSL）粒子を用いた。使用した PSL 粒子の直径は 1.2 μm である。また、PSL 粒子の表面は、強酸解離基であるサルフェイト基によって負に帯電している。電解質溶液として KCl 溶液を用い、HCl 溶液を用いて pH を pH=4 に調整した。

2.2 方法 まず、PSL 粒子の帯電量を評価するために、KCl 濃度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帯電量が高い場合にも適用できる電気泳動の数値計算プログラム CellMobility 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。

次に、静止した流れがない場合のブラウン拡散による凝集速度と、転倒攪拌による流れがある場合の凝集速度の測定を KCl 濃度の関数としておこなった。測定では、凝集による吸光度の時間変化を測定し、時間変化の傾きから凝集速度を算出する濁度法を用いた。

測定した凝集速度については、流れのない場合はブラウン拡散に基づく凝集速度の理論モデル、流れのある場合はランダム変動流、伸長流、せん断流を仮定した理論モデルに基づいて計算した理論値との比較をおこなった。粒子間に働く物理化学的な相互作用は、分子間引力に起因するファンデルワールス引力と粒子の表面電荷に起因する電気的斥力の和で表せるとする DLVO 理論を用いた。この際、電気的斥力の計算に必要な帯電量として、電気泳動測定から求めたゼータ電位の実測値を計算の入力として使用した。ファンデルワールス引力の大きさの尺度であるハマカー一定数については、文献値に基づいて $A=1.3 \times 10^{-20} \text{ J}$ とした[1]。

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

**筑波大学理工情報生命学術院 Graduate School of Science and Technology

キーワード：コロイド、凝集分散、臨界凝集濃度、流れ場

3. 結果と考察

Fig. 1 に直径 1.2 μm のポリスチレンラテックス(PSL)粒子のゼータ電位の実測値と KCl 濃度の関係を示す。ゼータ電位の絶対値は、塩濃度の増加に伴い減少した。これは塩濃度の増加にともない、粒子周囲の電気二重層が圧縮され、粒子表面の電荷の影響が遮蔽されていることを意味している。

Fig. 2 に(a)流れのないブラウン凝集速度、(b)転倒攪拌による流れ場中の凝集速度と KCl 濃度の関係を示す。流れの有無によらず、塩濃度の増加に伴い、凝集速度が増加していることが分かる。これは塩濃度の増加に伴い、電気二重層が圧縮され、粒子間に働く電氣的な斥力が弱まった結果、引力が支配的となり、凝集が促進されたことを表している。

臨界凝集濃度(CCC)の値に注目すると、流れの存在下での CCC の実測値が流れのないブラウン凝集の CCC よりも大きくなり、既存の流体力学的軌道解析の結果から予測されていた流れの影響が強くなると CCCが増加するという結果と定性的に整合する結果が得られた。一方で、ブラウン運動なしの剪断流および伸長流中の軌道解析に基づく CCC の理論値はブラウン凝集の理論値よりも小さくなった。これに対してブラウン拡散を考慮したランダム変動流モデルに基づく CCC の理論値は、ブラウン凝集の CCC よりも大きくなるという実測値と整合する結果が得られた。同様の結果は、多価イオンの存在下でも確認された。この結果は、流れ場のない場合とある場合と整合的に CCC を予測するためには、流れ場中の凝集モデルにおいてブラウン拡散の影響も考慮する必要があることを示している。

4. 結論

流れの存在下での臨界凝集濃度(CCC)の実測値が流れのないブラウン凝集の CCC よりも大きくなるという結果が得られた。この結果は、既存の流体力学的軌道解析に基づく結果と定性的に整合するものの、ブラウン運動なしの伸長流とせん断流中の軌道解析では CCC の理論値がブラウン凝集の理論値よりも小さくなった。この不整合を解決するために、ブラウン運動を考慮したランダム変動流モデルに基づく CCC の計算を行い、ブラウン凝集の CCC よりも大きくなるという実測値と整合する結果を得ることに成功した。この結果は、流れ場中の CCC の予測のためには、流れの影響だけでなくブラウン拡散の影響を考慮する必要があることを示している。

謝辞 本研究は JSPS 科学研究費助成 (19H03070, 21K14939, 24K17982) の補助を受けました。

[1] J. Gao, T. Sugimoto, M. Kobayashi, J. Colloid and Interface Sci., Vol.638, 733-742, 2023.

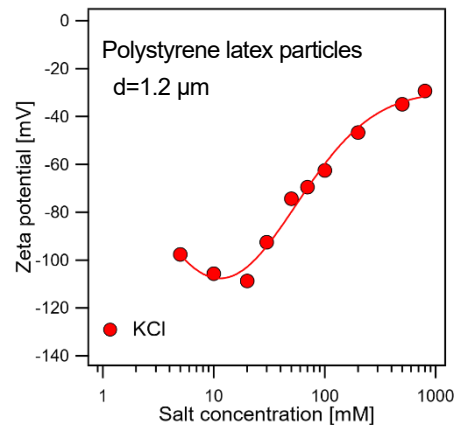


Fig.1 ポリスチレンラテックス粒子(1.2 μm)のゼータ電位の塩濃度依存性。

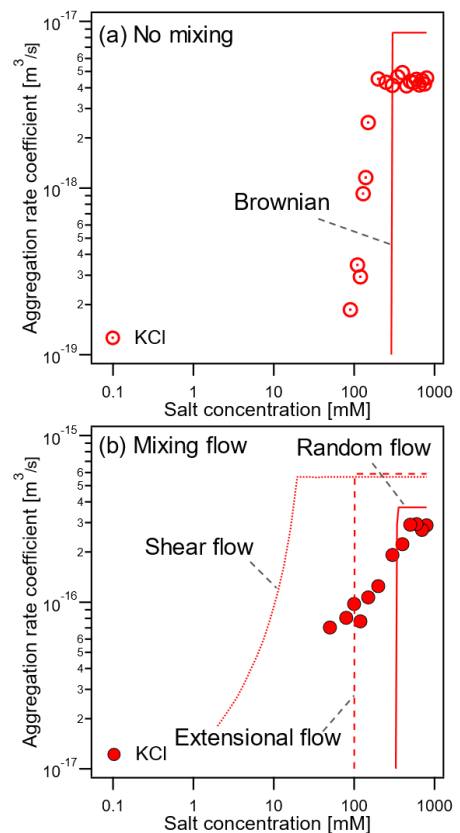


Fig.2 (a)流れがない場合と(b)流れがあるのポリスチレンラテックス粒子の凝集速度係数の塩濃度依存性。記号は実験値、(a)内の実践は流れのないブラウン拡散に基づく計算値、(b)中の実線、破線、点線はそれぞれランダム変動流、伸長流、せん断流に基づく理論モデルによる計算値。