

ナノ粒子界面を使って考える 生物環境流体物性論

足立泰久

1. はじめに

物理学・数理学に重点を置く視点の狙いの一つは、経験を重視する農学における演繹的な思考によるイノベーションを模索することにある。200年の昔に遡るが、国の基本に農業が意識された農業革命の時代、テイヤは営農経験に基づいて腐植栄養説をとえ、生産性を高める近代的な輪作体系を確立した。これに対し、リービッヒは化学者としての演繹的な洞察から無機栄養説を導き無機物（化学肥料）の有効性を唱えた。しかし、窒素分の扱いにおいてローズとの論争が起こり、その後100年以上続く精緻な圃場実験が開始された¹。リービッヒの無機栄養説は、マルクスをして土地の生産性に対する考察を深め地代論、資本論を生み出す契機となり²、また圃場実験の効率的運用を高める議論から、フィッシャーは実験計画法を生み出し、統計学を築いた³。今日、化学肥料の有効性を疑う人はいないが、土地の生産性をめぐる議論の中から、学問の大きな底流が生み出されていることは注目に値する。

寺田寅彦の弟子である中谷宇吉郎は、終戦後、冷害に苦しむ北海道の地において農業への物理学の展開を試み、農業物理と国土の科学を提案した⁴。その流れはやがて農業気象学へ展開し、大気の流れ構造を表現する Honami 現象の発見⁵や風と光合成⁶の研究などへ受け継がれた。一方、寺田が撒いた種が、その後、生物物理学へ

発展し、現在その流れはソフトマターの物理、コロイド物理へと発展している。

私が学部時代に学んだ農業土木学は土と水に関する技術的色彩の強い分野である。農業生産に必要な基盤整備を土木の視点で学ぶ分野であり、カリキュラムは数学や物理工学的方法を中心に構成されていた。大学院に進んでも同じ方法によって研究を展開してきた。地球温暖化や人口爆発に予測される食糧危機に対し、新たな農学のミッションが求められているなか、今回の特集のテーマである数理物理学的視点の有効性を個人的な研究展開の経験に照らして明らかにするのが本稿の主旨である。

数理物理学的視点とはもう少しみ砕くと数理物理学的モデルの構築とその有効性ということになるだろう。大学2年生に対して行う伝熱のモデル化（フーリエの法則）は、ナポレオンに従軍していたフーリエが統治国の農業に必要な土の温度管理を知る必要性に端を発するが、モデルに基づく微分方程式を解く過程でフーリエ級数が発明され、その理論的展開からフーリエ変換が生まれ、超関数などの現代数学に繋がる道が生まれたこと⁷は注目に値する。これは学問の発展の経緯として個別的事項の一般化の例であるが、数理モデルではその汎用性が高ければ高い程、逆をたどる応用の価値もまた真なりとなる。これまで、私が取り組んできた課題は、土壌や水環境中に存在するコロイド粒子の挙動である。これを例にもう少し具体的に数

理物理学的モデル化の意味を考えてみよう。

2. 環境面における コロイド界面科学⁸

われわれの周囲の自然環境（土、水、大気）の中には無数のコロイド粒子が存在する。コロイド粒子は大きさによって限定される粒子のことで、大まかに捉えればブラウン運動の影響を受ける $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が相当する。最近ではこの大きさの範囲にある粒子はナノ粒子と呼ばれるようになり、むしろこの呼ばれ方が定着してきている。ここでは、両者を併用するがコロイドを使う場合には界面の存在を意識した使い方、ナノを使う場合には大きさを意識して使用する。通常、コロイド粒子の表面は界面と呼ばれ、エネルギー的に活性化されており、様々な化学物質を吸着し濃縮することができる。界面で濃縮された化学物質は触媒で遷移化された状態に類似し、様々な化学反応の可能性を持つ。したがって、環境中における化学物質の動態や移動現象、さらにはその機能の出現にはコロイド界面現象が深く関与する。例えば、ダイオキシンは水に殆ど溶解しないが、粘土などのコロイド粒子が共存すればその表面に吸着することによって環境中を容易に拡散することができる。鉄は生命活動の必須元素であるがフルボ酸などの有機酸と錯体を作り（コロイド化して）生物に利用される（Bioavailableな）状態になる⁹。オパーリンは生命の起源に関わる有機合

成の過程においてコアセルベートに濃縮されたコロイドの関与の可能性を指摘している。このように、コロイド粒子は土壌や水環境中において様々な機能を担っている。一方、環境中のコロイド粒子はその大半が凝集して存在する。すなわち、自然界の中ではコロイド粒子単体もさることながら、ダイナミックな変化に対してはむしろその凝集体の方が運動の単位として重要となる。筆者は、これまで農業や環境、生態系への応用の立場からコロイドの凝集体であるフロックに注目し、その形成過程に遡り形成されるフロックの構造、さらにはフロックが含まれる系の力学挙動について研究を行ってきた。

自然界に存在するコロイド粒子の実体は粘土、酸化物などの無機物と腐植物質、多糖類、たんぱく質など生物由来の有機物、およびそれらからなる複合体、さらにはコロイド粒子の大きさに対応する微生物である。環境中ではそのほとんどが、複合体であり、ヘテロで、不均一、多分散でありしかもそれらはダイナミックに変化している。また、コロイドが存在する場はそのほとんどが乱流状態である。それらは、化学的に制御された実験室で生じる反応と異なり、明瞭な現象として捕らえることは容易ではない。このような複雑系のコロイドの実体を明らかにすること事態が大きな目標になる。

関係する諸問題を掘り出し、整理し、位置づけ、記述していく過程ではコロイド界面科学の基礎理論の枠組みが役に立つと考えられるが、既存の界面科学はまだこのような多種多様な化

学条件と流れが関与するような系を対象とはしていない。我々のとったアプローチは、大きさの均一な球形単分散のナノ粒子を使った単純なモデル系を設定し、本質的に重要と思われた要素を組み込んで、凝集と分散の実験を行い、理論的なフレームワークを明らかにして進む方法である。本稿のタイトル「ナノ粒子界面を使って考える生物環境流体物性論」はここで採用した球形単分散のモデルナノ粒子を用いた実験に基づく思考方法を指している（図1）。もちろん自然界で採取されるコロイド粒子は球形単分散とは程遠い存在なので、このようなアプローチは、一見現実離れした問題設定のように思われるだろう。しかし、この単純化あるいは抽象的な捨象が複雑な問題に見通しを与え、展望を与えるブレークスルーに繋がってくる。

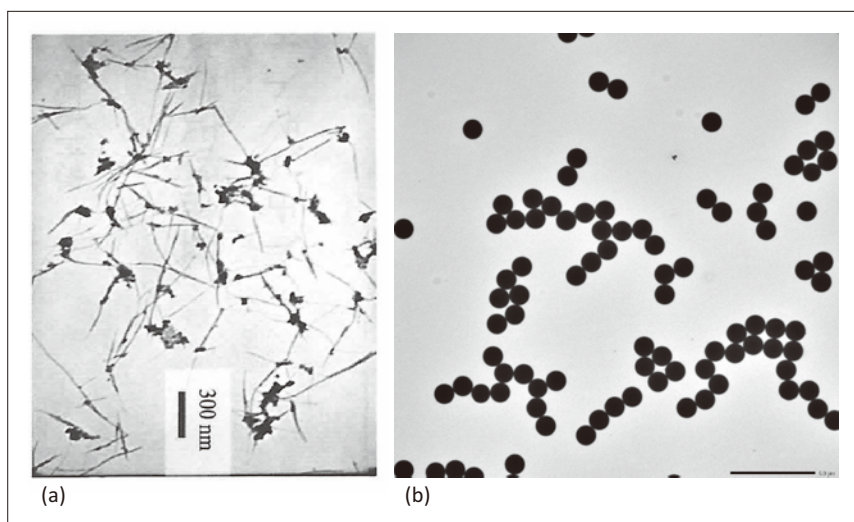


図1 左：火山灰土に含まれるアロフェン（凝集体）とイモゴライト（繊維状）
右：水溶液重合法により合成したポリスチレンラテックス粒子（スケールは5μm）



PROFILE

足立泰久
(あだち やすひさ)
筑波大学生命環境系教授
専門：地域環境工学

3. 現場のフロック

自然界においてフロックは様々な場で生じている。揚子江や黄河を流れる水は濁っているが、海洋に出るといつの間にか透き通っている。言うまでもなく、濁質の実体であるコロイド粒子が海水の塩分に触れることによって凝集し沈降してしまうためである。海底に潜ればマリーンスノーが音もなく沈降している様子を観察することが出来る。このフロックの沈降は炭素やミ

ネラルのポンプとして重要な役割を担っていることが指摘されている¹⁰。干潟の底泥の上部にあるフロックは粘土と微生物の生産する有機物の作用により比較的分離性の高い状態を保っている。一方、汚染が進むとバランスが崩れ多少ベトついたような状態になり時には臭気を発する¹¹。どうしてこのような違いが生

じるのだろうか。答えを得るためには、微生物活動とフロックの形成の関係を理解していく必要がある。水処理の凝集沈殿法はフロックの形成を人為的に制御する方法であり、汚染物質を含んだ懸濁液に適量の凝集剤を添加し機械的操作により攪拌すれば、その操作に応じたフロックが形成される。この過程は技術的には確立されているものの、化学的条件や攪拌のタイミングになど様々な自由度があり、現場での適切なフロック化の制御は職人芸的操作と見て取れることもできる。このような過程の理解のためには、思考の基準となる理論的モデルの構築が有効と考えられる。職人芸も学術の世界では数理モデルでの記述の対象とすることが出来る。ここで筆者が考えたモデルの構成はコロイド粒子、溶存する有機物、攪拌流れである。

4. 大きさのそろったナノ粒子を使用するメリット

衝突すれば粒子が必ず凝集する場合を急速凝集と呼ぶ。コロイド粒子の最も基本的な衝突はブラウン運動によって与えられる。コロイド粒子の凝集速度はこのブラウン運動による急速凝集を基準に評価され非常に多くの研究報告がなされてきた。しかし、ブラウン運動は職人芸の単位操作を表現するものではなく、外部条件としての流れの作用を組み込む必要がある。筆者はコロモゴロフにより提案されている局所等方性乱流理論に基づく凝集速度論¹²の適用によ

り、攪拌を表現することを考えた。すなわち、攪拌による急速凝集の実験を行いその再現性が得られれば凝集速度から攪拌を基準化して評価することが可能になる。コロモゴロフの仮説に基づいて提案されている凝集速度式では凝集速度が粒子径に強く依存する関数であるため、急速凝集速度の測定を大きさが明確な粒子で実現すれば、攪拌を粒子間衝突に基づいて余すところなく評価できる可能性がある。このような予想に基づいてモデルナノ粒子を用いて実験を開始した結果、幸いにもそのもくろみが的中し様々な角度から発想の有効性が実証された。さらに粒子の衝突頻度に基づいて基準化された攪拌強度を適用し、コロイド粒子と凝集剤である高分子電解質（すなわち粒子と分子）との衝突過程を解析した結果、こちらも同じ考え方で説明できることが判明した。さらにその結果に基づいて解析を進めた結果、高分子が吸着した時の粒子表面における分子形態の変形の仕方、イオン強度に対する依存性や変形のパターンやバリエーションなどが次々に明らかになってきた。1991年にノーベル物理学賞を受賞した de Gennes は界面における高分子の総説の最後に溶液側より界面に接近する高分子の変形過程の重要性を指摘しているが¹³、この問題に対する答えを部分的とはいえモデルナノ粒子を用いた実験から得ることができた、と考えることが出来る¹⁴。コロモゴロフの乱流理論は大気乱流中の雨滴形成のような大きなスケールを対象に考えられていたが、まったく同じ理論式が試験管

の内部のような小さい流れでも成り立つことが示されたことは大きな驚きでもあった。一方、得られた実験結果を整理する過程で、不均一あるいは多孔質な界面間の流体力学的相互作用のような未知なる問題の存在が明確になった。これは、環境面におけるコロイド界面科学の次の大きな課題である。

同じ大きさの球粒子から構成されるフロックについては、コンピューターシミュレーションが容易に行えるため、その結果と実験結果を比較することにより、そのままフロックの構造を評価することが出来る。また、その結果を用いてレオロジーの構成則の記述が可能になった¹⁵。このように、モデルナノ粒子を用いた研究の展開は、凝集が関わる問題の構造を物理法則に照らし明らかにし、見通しの良い視点をもたらした。

5. 今後の課題

問題の構造が明らかになった次の段階の課題としては、もともとあった具体的問題への還元、即ち現実を表現するパラメータの決定が挙げられる。が、一方において、数理物理モデルで仮定された構成要素は、ナノ粒子、溶存有機物、攪拌流れという単純なものであるため、同様の問題をかかえる様々な分野に適用可能であり、その幅を広げていくことも意味がある。また、単純な思考の結果、親水性、疎水性、電位分布など不均一界面の実体に対する表現法確立の必

要性が明らかになりつつある。動的問題を組み込んだこれらの事項は生物資源を対象とするコロイド界面の主要な次世代のテーマであろう。コロイドは対象となる界面の存在と、相の大きさだけで決まる概念なので、得られた成果は土壌や水環境中の微粒子に限らず、食品や紙パルプなどの生物資源材料の応用の場面に適用できる。最近、微生物学では集団的な微生物間の情報のやりとりが、コロニー間のシグナル物質の伝達でなされていることなどが話題になっている¹⁶が、こうした移動現象の理解には、高分子電解質のような大きな物質が不均一な多孔質体内をどの様に拡散していくのかを理解する必要がある。このような問題に対して多孔質体内の場の表現、移動現象の理解はさらに重要性を増すだろう。生物には不均一な界面の環境情報を生体情報へ変えていく何等かのプロセスがあるはずである。数理物理学的モデルによる分野横断型の農学がもしあるとするならば、そのミッションの一つは多様な生物資源へ融通できるより普遍性の高い概念の構築とそれに基づく各分野の新しい展開にあるのだろう。

参考文献など

1. 土のはなし, 岩田進午, 大月書店 (1985)
2. 農学の思想—マルクスとリービヒ—, 椎名重明, 東京大学出版会 (1976)
3. 自然科学の統計学, 東京大学教養学部統計学教室編, 東京大学出版会 (1992)
4. 雪と氷の科学者 中谷宇吉郎, 東 晃, 北海道大学出版会 (1997)
5. 論文紹介: 穂波に見る大気の流れ, 伊川浩樹, 農業と環境, No.181 (2015)

6. 風と光合成—葉面境界層と植物の環境対応—、矢吹萬壽、農山漁村文化協会（1990）
7. 波・熱伝導方程式から生まれたフーリエ展開、田口善弘、数学セミナー／特集 フーリエがもたらしたもの、37（1998）
8. 土のコロイド現象—土・水環境の物理化学と工学的基礎—、足立泰久、岩田進午編、学会出版センター（2003）
9. 鉄は魔法つかい、畠山重篤、小学館（2011）
10. Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments, U. Passow, Progress in Oceanography 55 (2002)
11. 佐賀大学低平地研究センター有明海生物生息環境の俯瞰的再生と実証試験研究成果概要、宮島徹、滝澤登、児玉宏樹（2010）
12. On the collision of drops in turbulent clouds, P. G. Saffman and J. S. Turner, J. Fluid Mechanics, 1 (1956)
13. Polymer at an interface; a simplified view, De Gennes PG, Adv. in colloid and interface Sci. 27 (1987)
14. Dynamics of polyelectrolyte adsorption and colloidal flocculation upon mixing studied using mono-dispersed polystyrene latex particles, Lili Feng, Martien Cohen Stuart, Yasuhisa Adachi, Adv. in Colloid and Interface Sci. 226 (2015)
15. On the yield stress of sheared coagulated suspensions, M. Kobayashi, S. Ooi, and Y. Adachi, Annual Journal of Hydraulic Engineering, 46 (2002)
16. 集団微生物学のすすめ バイオフィームとその解析技術、稲葉知大、清川達則、尾花望、豊福雅典、八幡穰、野村暢彦、化学と生物52（2014）