

総合論文\*

## ブラウン運動の解析に基づく単一粒子追跡法と 顕微鏡電気泳動法によるコロイド複合体の解析

小林 梓<sup>1</sup>, 日下 靖之<sup>2</sup>, 足立 泰久<sup>®1</sup>

土壌中に見られるコロイド粒子の多くは凝集体の形成や高分子の吸着等の理由から多孔質構造をもつ複合体として存在する。これらの複合体の土壌・水中での振る舞いを理解するためには、その流体力学的特性と界面動電的特性を分析する必要があるが、動的光散乱法などに代表される実験的解析法はバッチ式に系全体の特性を出力するにとどまっておらず、多分散な系を構成する個々の粒子や複合体の流体力学的半径や粒子表面の高分子吸着層に関する情報を得ることは難しい。これらの測定上の問題に対して、著者らは顕微鏡下で直接観察を行うことで、個別のコロイドに対してブラウン運動や電気泳動現象を解析する手法（単一粒子追跡法）を開発・応用してきており、本稿ではモデルコロイド複合体に対する本手法の適用例を報告する。まず、コロイド複合体の一つのモデルとしてポリスチレンラテックス粒子からなる凝集体に対して、単一粒子追跡法及び電気泳動測定を行ったところ、凝集体の成長に伴い流体力学的等価径は増加する一方、凝集体の電気泳動移動度はそのサイズにほとんど依存しないことが明らかになった。両者の比較より、電場印加下では凝集体内部で電気浸透流が発生することにより、ほぼ素抜けの状態で流体が流れることが示唆された。次に、コロイド複合体の別モデルとして高分子電解質被覆粒子に対して同様の手法を適用することにより流体力学的・界面動電的挙動を評価したところ、粒子表面に吸着した高分子電解質層が数時間を経て減衰するという特異な動的挙動が明らかになった。

### 1 緒 言

土壌中に存在する粘土や有機物、河川や湖沼に生息する微生物など、自然界には膨大な量の微細粒子が見いだされる<sup>1)</sup>。これらの物質構成や表面特性、幾何形状は互いに大きく異なるものの、その特徴的な大きさからいずれもコロイド粒子として扱うことができる。さらにコロイド粒子表面に存在する糖鎖やタンパク質などによる表面荷電の調節機能<sup>2)3)</sup>や腐植物質のような天然高分子の表面吸着<sup>4)</sup>、またpHやイオン強度などの化学的溶液条件によって粒子は互いに好適に凝集する<sup>5)</sup>ため、天然コロイド粒子の大半は単独では存在せずにコロイド複合体を形成している。模式的にFig. 1のように示されるとおり、代表的なコロイド複合体は一般的に多孔質構造を有しているため、コロイド複合体の移動特性や複合体同士の衝突頻度、それに伴う物質収支のモデル化を考える上でその透水性の評価が重要な問題となる<sup>6)</sup>。

一方、水処理の凝集沈殿操作では、原水中に浮遊する汚

濁物質の凝集・沈降を促進する目的から高分子電解質凝集剤が添加される。高分子電解質によるコロイド凝集促進機構としては荷電中和、架橋作用、パッチ凝集などが挙げられる<sup>7)8)</sup>が、いずれの場合でもコロイド粒子表面に吸着した高分子電解質により粒子の衝突半径は増大し、粒子同士の衝突頻度を高めることが知られている<sup>9)</sup>。また高分子電解質による凝集促進効果は流れ場や高分子濃度に強く依存することが分かっており<sup>10)</sup>、したがってこれらの要因により決定されるコロイド表面における高分子電解質の吸着形態と、そのダイナミクスの解明が効率的な凝集処理に肝要であると考えられる。このようなコロイド粒子表面に吸着した高分子のダイナミクスは、水処理に限らず、例えば高分

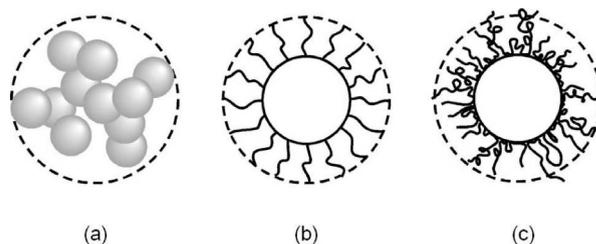


Fig. 1 A schematic depiction of various colloidal complexes: (a) a floc, (b) a polymer-grafted particle, (c) a particle coated with adsorbed polymers<sup>6)</sup>

\* 年間特集「土」

<sup>1</sup> 筑波大学大学院生命環境科学研究科環境科学専攻: 305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

<sup>2</sup> 産業技術総合研究所フレキシブルエレクトロニクス研究センター: 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第五

子多層膜の積層技術<sup>11)</sup>, 化粧品や顔料の物性制御, ドラッグデリバリーシステムにおける材料設計<sup>12)</sup>などの技術的需要に対しても欠かせない基礎的知見を与える。

凝集体や粒子表面の高分子吸着層の流体力学的特性に関する解析には動的光散乱法がしばしば用いられている。しかしこのようなバッチ式の装置では系全体の平均的特性を測定するため、粒子同士の凝集が進んだ系や、一般的に凝集が同時進行する高分子電解質添加系などの多分散系に対して、系を構成する個々の粒子の流体力学的構造に関する描像を詳細に示すことは困難を伴う。このような測定上の問題を踏まえ、著者らは単一粒子追跡法を開発し、球粒子表面における高分子のダイナミクスや凝集体の流体力学的特性の評価を試みてきた。次節で詳述するように本手法は単一粒子に対してブラウン運動から流体力学的特性を測定するため、懸濁液の多分散性による測定の不確実性を回避しつつ凝集体や高分子吸着層の動的挙動を評価することができる。

本稿では、著者らが行ってきた単一粒子追跡法によるコロイド複合体の流体力学的特性の評価について述べ、さらに電気泳動の結果と対応させることで明らかになってきたコロイド複合体とそれを取り巻く流体の流れに関する知見を報告する。

## 2 ブラウン運動の解析による単一粒子追跡法の開発

前述したように、液中に分散するコロイド粒子の粒径測定には光散乱法が広く利用されている。しかし、土壌粒子や微生物のように、大きさや形のばらつきが大きい不均一な系においてはその適用が難しく、また特定の粒子を抽出して解析することはできない。著者らは、凝集体や高分子-コロイド複合体など、一般的に粒度分布のあるコロイド系の解析に資する目的で、光学顕微鏡視野内の単一粒子のブラウン運動を追跡し、その軌跡の統計的解析から単一のコロイド粒子の流体力学径を見積もる方法を開発し、その有効性を検証してきた。

液中のコロイド粒子はブラウン運動により絶えず移動している。観測時間間隔  $\tau$  の間の粒子の一次元方向の移動変位  $\Delta x$  はガウス分布に従い、その平均二乗変位は Einstein の関係式により

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau \quad (1)$$

と記述される<sup>13)</sup>。ここで、拡散係数  $D$  は Stokes-Einstein の式により粒子の流体力学的直径  $d$  と関連付けられる。

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (2)$$

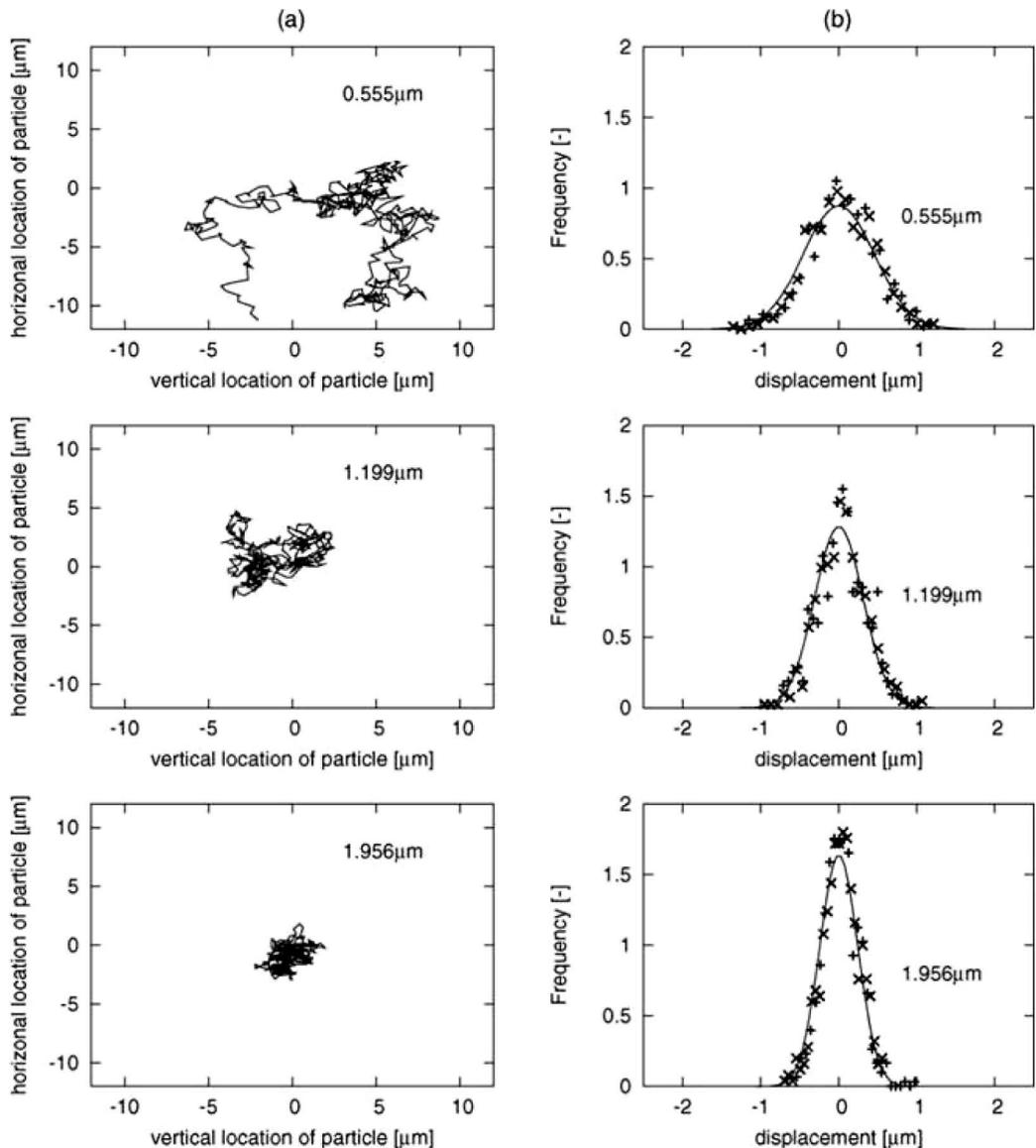
ここで、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $\eta$  は粘性係数である。顕微鏡下で録画されたコロイド粒子のブラウン運動の映像を動画像処理することにより得られた粒子の重心座標の経時変化データから、平均二乗変位と時間間隔  $\tau$  の関係を算出し、上記の関係式を用いることでその粒子の流体力学的な大きさ  $d$  を推定することが可能となる<sup>14)</sup>。Fig. 2 に、粒径の異なるポリスチレンラテックス (PSL) 粒子のブラウン運動の軌跡と移動変位の検出頻度分布を示す。観測された粒子の移動変位は理論から予測されるガウス分布と良く一致しており、粒径が大きくなるとブラウン運動による粒子の運動が抑制される様子が確認できる。本手法の粒径測定精度は取得した位置座標データ数  $N$  とともに高くなり、統計的解析より  $N = 1000$  の場合、信頼水準 90 % で相対誤差変動係数約 6 % 以内の粒径測定が可能であることが分かっている (Fig. 3)。

この単一粒子追跡法と他の物性測定を組み合わせることで、土のような多成分・他分散な試料の性質を粒径ごとの関数として解析することが可能となる。続く章では本手法のコロイド複合体への適用例を述べる。

## 3 単一粒子追跡法の応用

### 3.1 凝集体の流体力学的半径と電気泳動特性

土壌粒子など自然界から採集したコロイド粒子は、非常に強固に凝集したフロック状態となっていることがよく観察される。数 10  $\mu\text{m}$  程度まで成長した凝集体に対しては沈降速度を測定することで個々の粒子の流体力学的等価径を求めることができるが、それよりも小さい粒子では一般的に沈降速度が非常に小さく、対流等の影響から測定は容易ではない。これに対して前節で述べた単一粒子追跡法を用いると、ブラウン凝集で重要となる数ミクロン以下の多成分・多分散な懸濁液に対して任意の凝集体の流体力学的大きさを見積もることが可能となる。ここではモデル系として直径  $d_0$  のポリスチレンラテックス粒子を急速ブラウン凝集させて作成したフロックについて、単一粒子追跡法を用いてそれらの流体力学的等価径を測定し、構成粒子数  $i$  ごとの流体力学的直径  $d_i$  を測定した (Fig. 4)。図よりフロックの構成粒子数に対して流体力学的等価径は非線形的に増加することが分かり、フロックのフラクタル構造と定性的に一致した傾向を示している。このフラクタル的な振る舞いは、フロック内部への流体侵入量と対応付けられると考えられる。Fig. 4 には本手法との比較のため、既往の報告例と合わせてプロットした。ここで、Reynolds ら<sup>15)</sup> は単一粒子追跡法と同様の原理を用いて測定を行っており、Takayasu ら<sup>16)</sup> は遠心法によって低次フロックの流体力学的半径を求めている。特に遠心法による既往データと比較すると、四次粒子以降のフロックに対して、本手法で求められた流体力学的大きさが、既往研究よりも小さく検出され



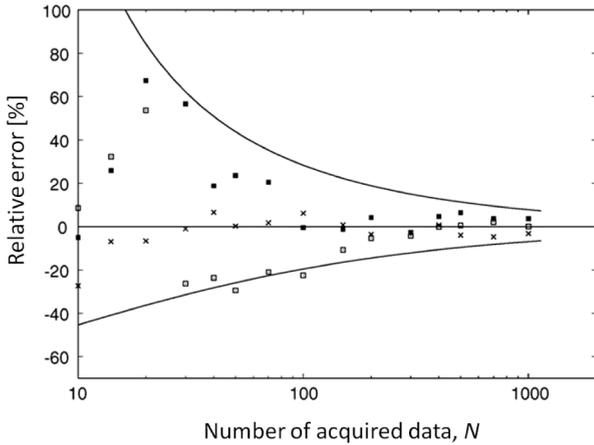
**Fig. 2** (a) Typical trajectories of a PSL particle of various diameter (the corresponding diameter is indicated in the panel) due to Brownian motion observed by an optical microscope ( $\tau = 0.133$  s,  $N = 1000$ ); (b) Gaussian distribution of the Brownian displacements corresponding to the experimental data shown on the left side

(×) Histogram of the displacements in the horizontal direction, (+) histogram of the displacements in the vertical direction, and (solid line) the predicted Gaussian distribution<sup>14)</sup>.

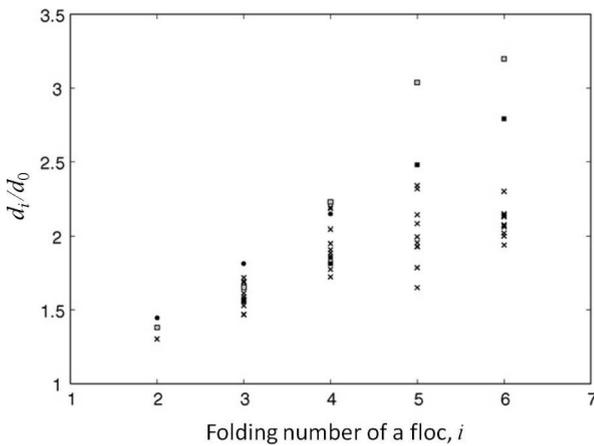
た。本手法では光学顕微鏡で観察される凝集体の投影像から粒子位置を決定しており、それにはブラウン運動による凝集体の回転によって観察される凝集体形状の変化も反映されるため、単純な並進ブラウン運動による移動変位のみが測定されていないことが原因と考えられる。すなわち見た目の形状変化による重心決定誤差によって不正確に大きな移動変位が記録されるために流体力学的半径を過小評価していることが考えられ、この点については精度の改善が課題である。

ここまで凝集体の流体力学的性質をブラウン運動の解析から明らかにしてきたが、実際に土壌を構成する粘土粒子

や腐植物質は一般に帯電しており<sup>17)~19)</sup>、河川や湖沼中において凝集体として存在している<sup>20)</sup>。コロイド粒子の凝集分散特性を推定するためには粒子表面の帯電状態を評価する必要があり、電気泳動法がしばしば用いられるが、上述したような凝集体に対して得られた電気泳動データを適切に解釈するためには、まずモデル凝集体の電場に対する応答を明らかにする必要がある。そこで著者らは負に帯電した単分散のポリスチレンラテックス球粒子を用いて作成したフロックを顕微鏡下で電気泳動させ、フロック径と電気泳動移動度との関係を測定した (Fig. 5)<sup>6)</sup>。各フロックの電気泳動移動度は大きくばらついているものの、フロック



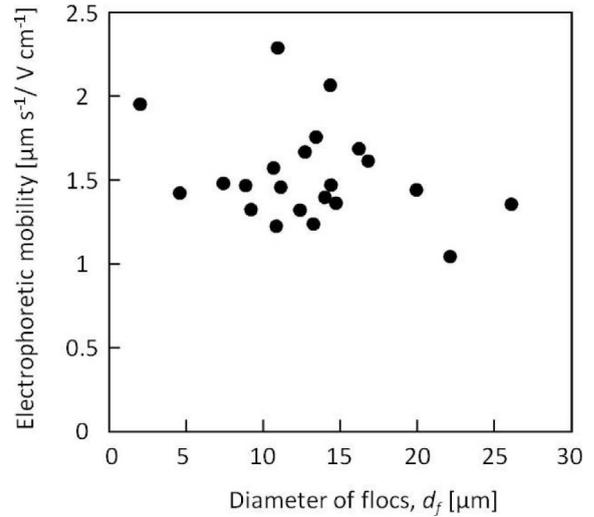
**Fig. 3** Relative errors of obtained hydrodynamic diameters (the test was conducted in triplicate : ×, ■, □) and the calculated range of the relative errors for a confidence level of 0.9 (solid lines) are plotted against the acquired number of displacement data,  $N$ <sup>14)</sup>



**Fig. 4**  $d_i/d_0$  as a function of the number of primary particles composing a floc  $i$ <sup>14)</sup>

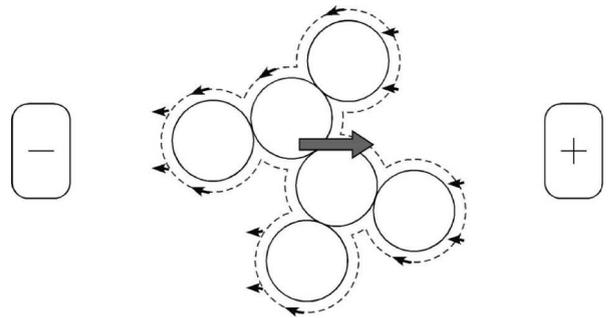
(×) Obtained hydrodynamic diameters in this experiment, (■, □) the hydrodynamic diameter of clustered aggregates and linear aggregates reported by Reynolds and Goodwin<sup>15)</sup>, respectively, and (●) the hydrodynamic diameter of flocs reported by Takayasu and Galembeck<sup>16)</sup>.

径の増加に対してほぼ一定かわずかに減少する傾向が見られ、これは電気泳動する多孔質的なフロクの内部にまで流れが浸透することを示唆している。すなわち、帯電したコロイド粒子の周囲にはデバイ厚さ  $\kappa^{-1}$  (イオン濃度  $10^{-2}$  M では約 3 nm) で特徴付けられる対イオン雰囲気が形成しており、外部電場によって電気二重層中の対イオンは粒子の電気泳動とは反対方向に泳動し、電気浸透流を生じる。Fig. 6 にその様子を模式的に示す。実験で用いたコロイド粒子の粒径 (1.956  $\mu\text{m}$ ) と比べて電気二重層の厚さ



**Fig. 5** Electrophoretic mobility of flocs as a function of their diameter  $d_f$

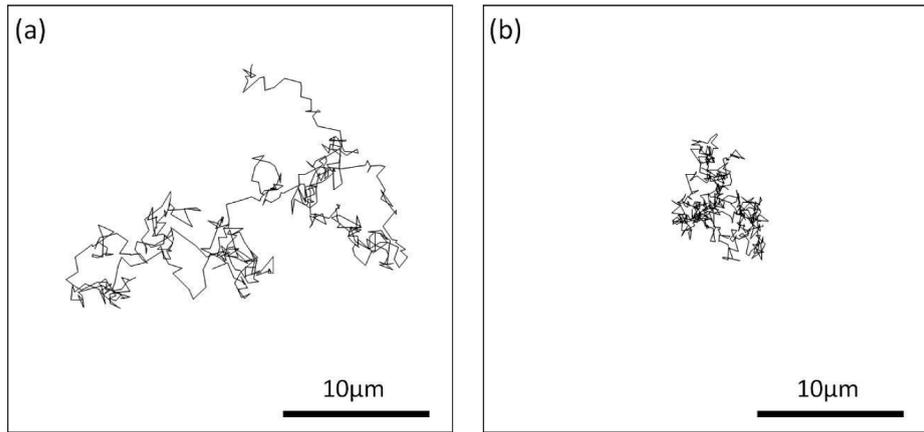
The flocs are composed of primary particles of the diameter  $d_0 = 1.956 \mu\text{m}$ . The measurement was conducted under the KCl concentration of  $1.0 \times 10^{-2}$  M<sup>6)</sup>.



**Fig. 6** A schematic picture of a negatively charged floc undergoing electrophoresis

The imposed electric field yields electro-osmotic flow (indicated by small arrows) in a direction opposite to the transport of the floc (the large arrow). The dashed line denotes electric double layers<sup>6)</sup>.

は極めて薄いため、電気浸透流はフロクを構成する各粒子の表面近傍を流れる。すなわち、電気泳動するフロクの内部には電気浸透流が発生しており、フロク内を流体が素抜けの状態で流れると考えられる。単一粒子追跡法から明らかとなったフロクの拡散とは対照的に、電場が印加されると流体はフロク内部にまで侵入可能となることは興味深い。多孔質体の電気泳動現象は Miller らによってモデル化が試みられており<sup>21)</sup>、その解析から多孔質体の固液体積分率の減少とともに電気泳動移動度が低くなることが指摘されている。一定のフラクタル次元を維持して成長するフロクはその大きさとともに体積分率は減少することから、本実験結果はモデル予測と定性的に一致してい



**Fig. 7** Typical Brownian trajectories of single PSL particles observed by an optical microscope ( $\tau = 0.267$  s,  $N = 500$ ): (a) a bare particle and (b) a particle adsorbed with oppositely charged polyelectrolytes <sup>27)</sup>

る。また、土壌を構成する腐植酸の凝集体の電気泳動においても本実験と同様に凝集体の成長に伴いその透水性が増大することが示されている<sup>22)</sup>。高分子電解質の電気泳動でもフロックの電気泳動と同様の素抜け挙動が報告されており<sup>23)24)</sup>、両者を対応付けることによって多孔質体中の電気浸透現象の統合的な理解につながると考えている。

### 3・2 粒子表面の高分子電解質吸着層のダイナミクス

高分子はコロイド粒子に吸着し、その表面を被覆することによって、粒子表面の物理化学的性質を改質する。例えば、水中に分散する土壌粒子に腐植物質などの天然有機物が吸着すると粒子の立体安定化あるいは凝集を誘発し<sup>25)</sup>、その大きさが変化することによって輸送現象に著しい影響を及ぼす。また、微生物細胞を取り巻く細胞外多糖の存在は微生物の付着や剥離に大きく関与する<sup>2)3)</sup>。このような系では、粒子表面に形成した多孔質かつ透水的な性質を有する高分子層によって粒子の表面特性や挙動が変化する。特に、高分子層の存在は周囲の環境に敏感に応答するため、系の物性を議論する上でそのダイナミクスの理解が重要である。しかし、天然コロイド分散系の元来のばらつきに加え、高分子の混在によって生じたフロックや、粒子表面の動的な高分子層の存在は、系の不均一さや粒度分布を増大させ、粒径測定を含めた分散系の解析を困難にする。

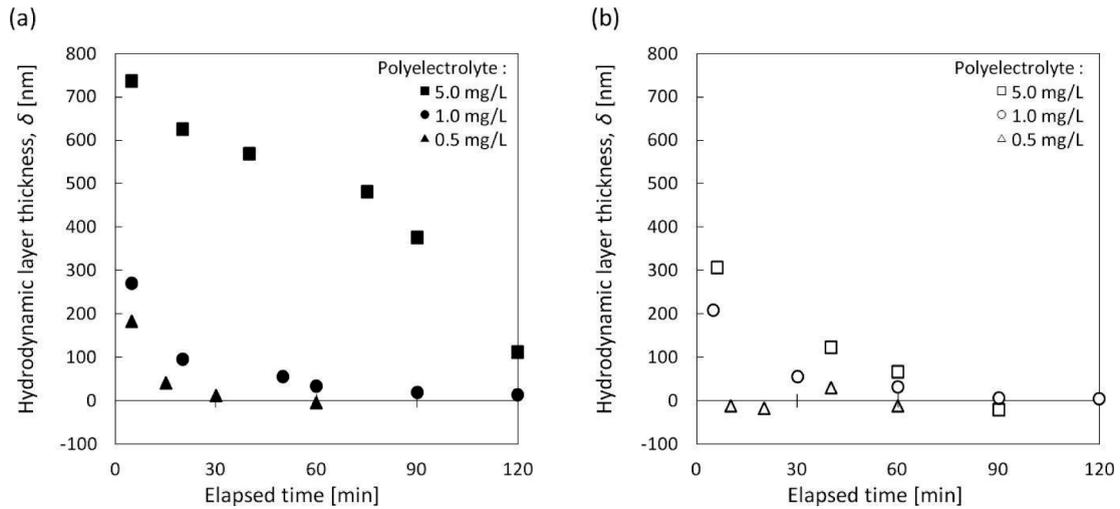
一方、前節で説明した単一粒子追跡法をコロイド粒子-高分子混合系に応用すれば、任意の粒子に吸着した高分子層の厚さを見積もることができる。既知粒径  $d$  の粒子に高分子が吸着して流体力学的厚さ  $\delta$  の高分子吸着層が形成されたとき、この複合体の拡散係数は式(2)から

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta(d+2\delta)} \quad (3)$$

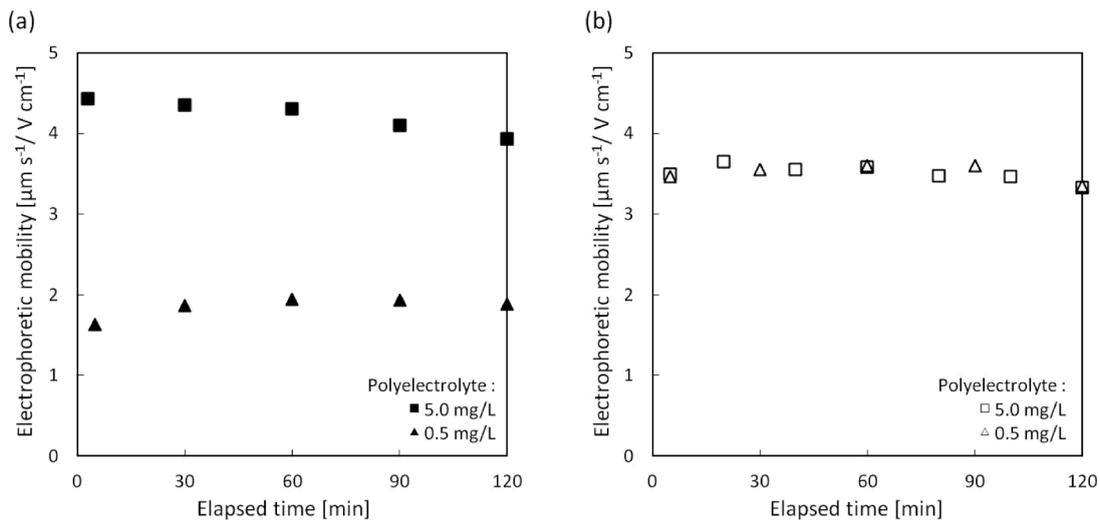
となり、吸着前の粒子と比べて拡散による移動が抑制される (Fig. 7)。すなわち、高分子吸着前後の粒子の拡散を比較することで、特定の粒子に吸着した高分子層の厚さを抽出することが可能となる。

この手法を用いて著者らは、水処理用凝集剤として用いられる高分子電解質が土壌コロイドを模したモデル粒子表面に吸着した際のダイナミクスの解析を試みた。実験に際し高分子濃度は水処理で一般的に使用される数 mg/L 程度<sup>26)</sup>とし、塩濃度の影響を評価するために支持電解質濃度を2段階に設定した。乱流攪拌によって負に帯電した PSL 粒子に吸着させたカチオン性高分子電解質 (分子量 490 万) の流体力学的厚さ  $\delta$  の経時変化を Fig. 8 に示す<sup>27)</sup>。まず攪拌直後の吸着層厚さに着目すると、高濃度の高分子電解質を添加した場合、高分子層の厚さは粘度測定から見積もられたバルク溶液中の高分子の大きさとほぼ同サイズであった。このことから、高分子電解質が十分に高いフラックスで粒子表面に供給される場合、高分子はバルク中の形態をほぼ保持したまま吸着層を形成すると考えることができる。一方、高分子濃度が低い場合では比較的薄い吸着層が形成されており、これは先に吸着した高分子が粒子表面上ですばやく再配列して吸着サイトを占有することで、後の高分子吸着を妨げたことに起因すると考えられる。De Witt ら<sup>28)</sup>は高分子の吸着量及びその厚さが動的過程に左右されるという kinetically-controlled adsorption のメカニズムを提唱したが、著者らの測定結果は彼らの概念を裏付けるものである。

次にイオン強度依存性に着目すると、高分子電解質添加量にかかわらず、イオン強度の増加とともにより薄い吸着層厚さが検出されることが分かる (Fig. 8)。これは高分子電解質の荷電が対イオンにより遮蔽され、より糸まり状のコンフォメーションをとることができたためと考えられる。本実験と同様の傾向は DNA をグラフトした単一粒子



**Fig. 8** Temporal variation of the hydrodynamic thickness of an adsorbing polyelectrolyte layer on a single PSL particle after the mixing event under the ionic strength of (a)  $1.0 \times 10^{-4}$  M and (b)  $1.0 \times 10^{-2}$  M KCl solution. The diameter of the core particles is 804 nm and the nominal molecular weight of the polyelectrolyte is 4.9 million<sup>27)</sup>.



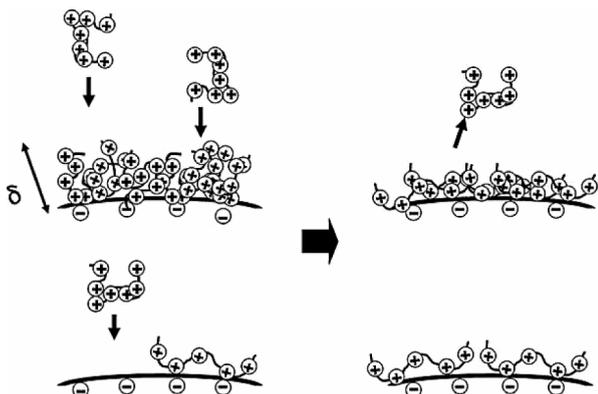
**Fig. 9** Temporal variation of electrophoretic mobility of PSL particles adsorbed by cationic polyelectrolytes after the mixing event under the ionic strength of (a)  $1.0 \times 10^{-4}$  M and (b)  $1.0 \times 10^{-2}$  M KCl solution. The diameter of the core particles is 804 nm and the nominal molecular weight of the polyelectrolyte is 4.9 million<sup>27)</sup>.

の計測においても観察されている<sup>29)</sup>。

最後に注目すべきは、粒子表面に形成した吸着層が1～2時間かけて薄くなっていく様子が、単一粒子追跡法によって逐一観察されたことである (Fig. 8)。さらに同条件下で作製した高分子吸着粒子の電気泳動移動度の経時変化 (Fig. 9) と比較すると、吸着層が薄くなった後も高分子電解質による荷電反転作用が維持されていることが分かる。すなわち、一定時間経過後も少なくともPSL粒子の負荷電を反転させる程の高分子電解質が粒子表面に吸着していると考えられる。柔らかい粒子の電気泳動理論<sup>30)</sup>から一定膜厚以上の高分子層が存在する場合の電気泳動移動度

は漸的に一定値に収束することが分かっており、これを踏まえれば、拡散に支配的な役割を果たす表面から突き出した吸着形態の高分子が何らかの要因で脱着・緩和した後も、粒子表面近傍には複合体の荷電状態を決定する高分子電解質の安定な層が残るのではないかと推察される。以上の拡散と電気泳動の測定から推測される高分子電解質層の遷移を Fig. 10 に模式的に表す。

本研究では、荷電反転が生じる系であっても初期に過剰に吸着した高分子の一部は脱着・緩和し吸着層厚さは劇的に減少することが明らかになった。今後の課題として、このような脱着過程を律速する要因の解明や、コロイド粒子



**Fig. 10** Schematic illustrations of the transition of cationic polyelectrolytes adsorbing onto the surface of a PSL particle under the condition of low ionic strength

The upper illustrations represent the case for high polyelectrolyte concentration (higher rate of supply) and the lower the low polyelectrolyte concentration. When the supply rate is high enough, the initial layer thickness is almost the same size as a free polyelectrolyte coil in the bulk solution. The adsorbing layer near the particle surface maintains high charge density even though meta-stable polyelectrolyte chains have desorbed and rearranged<sup>27)</sup>.

への凝集・分散機構へ与える影響を明確にすることが挙げられる。

これまで、モデル系を用いた測定結果について議論してきたが、実際の土壌は多成分・多分散な粒子から構成されており、解析はより複雑となる。Buffleら<sup>31)</sup>は、天然土壌コロイドを無機コロイド、生体高分子、腐植物質の3種に分類し、自然環境下ではこれらの比率によりコロイド安定性が異なることを指摘した。すなわち、無機コロイドは腐植物質の吸着によって安定化するものの、繊維状の生体高分子が添加されると架橋作用により凝集体を形成する。特に原子間力顕微鏡及び透過型電子顕微鏡により、ナノ無機コロイドが繊維状高分子に吸着して存在していることが観察されており、このようなコロイドに比して高分子が非長大な場合の凝集体は本稿で扱っていないが非常に重要な系である。また、Dontsovaら<sup>32)</sup>は負に帯電した多糖類の粘土粒子への吸着量を測定し、カルシウムなどの多価カチオン架橋により吸着が促進されることを観察した。このように、実際の土壌系では構成成分のみならずそのコロイド安定性や吸着・凝集機構も極めて複雑であり、土壌粒子複合体に関する統合的な理解はまだまだ発展途上である。

#### 4 結 言

単一粒子追跡法と電気泳動との併用により多分散な懸濁液における多孔質コロイド複合体の流体力学的特性と電気

浸透現象の描像が明らかになってきた。外部電場の多孔質体内部への侵入を理解することは電気泳動の理論の構築への貢献のみならず、土壌改良や活性汚泥への栄養塩供給など幅広い応用が期待されており、このような系に対しては流れ場と電場の共存下における界面動電現象の体系的な解析が必要になる。古く歴史を遡れば、約200年前にロシアにおいてReussがモスクワ川の土手に電圧を印加した際に電気浸透流を見いだしたことが発端となり界面動電現象の分野が拓けたとされており、土と電気のかかわりは深い<sup>33)</sup>。奇しくも、来年度には界面動電現象を主テーマに据えた国際会議 The 10th International Symposium on Electrokinetic Phenomena (ELKIN)<sup>34)</sup>がアジア・オセアニア地区で初めて日本で開催される予定になっており、活発な議論を通じて今後の界面動電現象の発展につながるものと期待したい。

本報告の一部は科学研究費基盤研究 A22248025 により行われた成果である。

#### 文 献

- 1) J. Buffle, H. P. van Leeuwen, K. J. Wilkinson, J. R. Lead : "Environmental Colloids and Particles", (2007), (John Wiley and Sons, New York).
- 2) A. T. Poortinga, R. Bos, W. Norde, H. J. Busscher : *Surf. Sci. Rep.*, **47**, 1 (2002).
- 3) 森崎久雄 : 表面科学, **22**, 638 (2001).
- 4) E. Tombácz : *Soil Sci.*, **164**, 814 (1999).
- 5) E. Balnois, K. J. Wilkinson, J. R. Lead, J. Buffle : *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3911 (1999).
- 6) 足立泰久 : オレオサイエンス, **8**, 55 (2008).
- 7) J. Gregory : "Solid-Liquid Dispersions", Edited by Th. F. Tadros, p. 163 (1987), (Academic Press, London).
- 8) Y. Adachi : *Adv. Colloid Interface Sci.*, **56**, 1 (1995).
- 9) A. Aoki, Y. Adachi : *J. Colloid Interface Sci.*, **300**, 69 (2006).
- 10) Y. Adachi, K. Aoki : *Colloids Surf. A*, **230**, 37 (2011).
- 11) S. W. Keller, S. A. Johnson, E. S. Brigham, E. H. Yonemoto, E. Mallouk : *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12879 (1995).
- 12) M. C. Garnett, P. Ferruti, E. Ranucci, M. A. Suardi, M. Heyde, R. Sleat : *Biochem. Soc. Trans.*, **37**, 713 (2009).
- 13) A. Einstein : *Ann. der Phys.*, **17**, 549 (1905).
- 14) Y. Kusaka, Y. Adachi : *Colloids Surf. A*, **306**, 166 (2007).
- 15) P. A. Reynolds, J. W. Goodwin : *Colloids Surf.*, **11**, 145 (1984).
- 16) M. M. Takayasu, F. Galembeck : *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 84 (1998).
- 17) E. Tombácz : *Applied Clay Sci.*, **27**, 75 (2004).
- 18) H. Tsuchida, S. Ooi, K. Nakaishi, Y. Adachi : *Colloids Surf. A*, **265**, 131 (2005).
- 19) M. Hosse, K. J. Wilkinson : *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4301 (2001).
- 20) K. J. Wilkinson, A. Joz-Roland, J. Buffle : *Limnol. Oceanogr.*, **42**, 1714 (1997).
- 21) N. P. Miller, J. C. Berg, R. W. O'Brien : *J. Colloid*

- Interface Sci.*, **153**, 237 (1998).
- 22) J. F. L. Duval, K. I. Wilkinson, H. P. Van Leeuwen, J. Buffle : *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 6435 (2005).
- 23) I. Noda, M. Nagasawa, M. Ota : *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5075 (1964).
- 24) K. Ogawa, A. Nakayama, E. Kokufuta : *J. Phys Chem. B*, **107**, 8223 (2003).
- 25) R. Zhong, X. Zhang, F. Xiao, X. Li, Z. Cai : *Water Res.*, **45**, 3981 (2011).
- 26) B. Bolto, J. Gregory : *Water Res.*, **41**, 2301 (2007).
- 27) Y. Adachi, Y. Kusaka, A. Kobayashi : *Colloids Surf. A*, **376**, 9 (2011).
- 28) J. A. De Witt, T. G. M van de Ven : *Langmuir*, **8**, 788 (1992).
- 29) O. Ueberschär, C. Wagner, T. Stangner, C. Gutsche, F. Kremer : *Polymer*, **52**, 1829 (2011).
- 30) H. Ohshima : “*Biophysical Chemistry of Biointerfaces*”, (2010), (John Wiley and Sons, New York).
- 31) J. Buffle, K. J. Wilkinson, S. Stoll, M. Filella, J. Zhang : *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2887 (1998).
- 32) K. M. Dontsova, J. M. Bigham : *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **69**, 1026 (2005).
- 33) S. Wall : *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **15**, 119 (2010).
- 34) The Electrokinetic Society of Japan : “*The 10th International Symposium on Electrokinetic Phenomena*”, available from <<http://www.envr.tsukuba.ac.jp/~elkin12/>>, (accessed 2011-10-5).

---

## Hydrodynamic and Electrokinetic Properties of Colloidal Complexes Determined by Brownian Motion Analysis and Electrophoresis

Azusa KOBAYASHI<sup>1</sup>, Yasuyuki KUSAKA<sup>2</sup> and Yasuhisa ADACHI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8572

<sup>2</sup> Flexible Electronics Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8565

(Received October 12, 2011 ; Accepted December 1, 2011)

Natural colloidal particles including soils often form porous complexes due to aggregation and adsorption of polymeric substances, *etc.* Characterization of their behavior in soil and aquatic environments, such as coagulation, deposition, and transport, requires a comprehensive analysis of both hydrodynamic and electrokinetic properties of colloidal complexes, while chemical and physical heterogeneity of the suspension complicates the measurements. In fact, conventional measurement techniques, *e.g.* dynamic light scattering, are incapable of extracting neither hydrodynamic data on individual uneven complexes composing a poly-dispersed suspension nor structural conformation of polymers adsorbed on colloidal surfaces since the instruments output an averaged characteristic of the whole sample. We have approached this experimental issue through developing a new particle sizing technique that allows us to characterize hydrodynamic properties of a single, individual colloidal complex by analyzing its Brownian motion under a simple optical microscope. Using this single particle tracking technique, we clarified the influence of initial floc growth on the hydrodynamic diameter of a micrometer dimension. In comparison with corresponding electrophoretic mobilities, this technique has further revealed that electro-osmotic flow arises deeply inside a porous floc under the electric field. We also show kinetic transition of adsorbing polyelectrolytes on colloidal surfaces detected through the temporal analysis of the Brownian diffusion of single particles. All measurements above lead us to an implication that fluid flows inside colloidal complexes differ markedly with and without imposed electric field, hence permeability of porous media is an important parameter to be considered.

**Keywords** : Brownian motion ; electrophoresis ; electro-osmosis ; floc ; polyelectrolyte.