

氏名	山口 敦史		
学位の種類	博 士 ( 農 学 )		
学位記番号	博 甲 第 9 4 6 9 号		
学位授与年月日	令和2年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	コロイドシリカの帯電および降伏挙動に与えるリゾチームの影響		
主査	筑波大学准教授	博士 (農学)	小林 幹佳
副査	筑波大学教授	農学博士	足立 泰久
副査	筑波大学助教	博士 (生物工学)	小川 和義
副査	筑波大学助教	博士 (農学)	山下 祐司

## 論 文 の 要 旨

土・水環境中の物質動態において、微小なコロイド画分は中核的な役割を担っている。本論文では、コロイドの輸送過程が、大きさも荷電も異なるコロイドの複合体・凝集体間の相互作用に支配されることに着目し、無数にある環境コロイドのモデル系として、粒状で正電荷を持つタンパク質であるリゾチームと、シラノール基由来の負電荷を持つシリカ粒子を用いた研究を行っている。同一の材料を用いた実験系を一貫して使用し、材料の性質、吸着現象とそれに伴う表面の性質の変化、形成された複合体間の相互作用を、系統的かつ綿密な実験および理論解析を通して検討することで、異符号帯電粒子の混合系における、不均一な表面を持つ粒子間の相互作用に係る一連の現象を丁寧に議論している。論文は全体で6章から構成される。

第1章で著者は、環境中のコロイド動態と異種コロイドからなる複合体・凝集体間の相互作用の関係を概括している。さらに、本研究の主題となる異符号帯電粒子の吸着と不均一な表面を有する粒子間相互作用に関する既往研究を整理し、本論文の位置づけと目的ならびに構成を述べている。

第2章で著者は、リゾチームの帯電挙動を電気泳動移動度の測定および理論モデル解析を行うことで詳細に分析している。その際、複数の理論モデルを適切に組み合わせた解析手法を新たに提案し、実験値と計算値を比較検討することで、KCl溶液中におけるリゾチームの有効荷電量を精度良く評価している。

第3章で著者は、もう一方の研究材料であるシリカ粒子のキャラクタライズを行い、以降の実験結果の解析に必要となる、大きさや比表面積、表面電荷密度を与えている。

第4章で著者は、リゾチームとシリカ粒子の混合懸濁液における、リゾチームのシリカ粒子への吸着量と、リゾチームが吸着したシリカ粒子表面のゼータ電位の測定および理論解析を行い、その結果を報告している。ここでは、特に、リゾチームが吸着したシリカ粒子のゼータ電位を、吸着量と各材料のゼータ電位から予測し得ることを示している。さらに、吸着モデルと界面動電現象モデルを組み合わせることで、ゼータ電位を用いてリゾチームの吸着の可逆性を検討する手法を提案し、リゾチームの吸着が不可逆とみなせることを見出している。加えて、最新の吸着理論モデルの妥当性を付録において検証し、これを本研究の実験系に適用することで、リゾチームの最大吸着量に対する各材料の帯電の影響を検討している。

第5章で著者は、リゾチームの添加量を系統的に変化させた際のシリカ懸濁液の降伏値を測定

している。さらに、降伏値と対応する条件でのリゾチームの吸着量やシリカのゼータ電位とを比較検討することで、シリカ粒子間に働く相互作用の大きさとメカニズムを考察している。ここでは、吸着したリゾチームの存在により表面電荷の分布が不均一であっても、粒子間相互作用がゼータ電位に強く依存することを示すとともに、電気二重層斥力とファンデルワールス力に加えて追加的な相互作用力が働くことを報告している。加えて、追加的な相互作用力が働く条件の指標として、相対的な吸着量を新たに提案し、実験結果の説明を試みている。

第6章で著者は、本論文全体を総括し、異符号帯電粒子の混合系における吸着および不均一な荷電分布を持つ粒子間の相互作用に関する、一連の実験および理論解析を整理し、環境中の物質動態の予測や制御に対する本研究の寄与を示している。

## 審 査 の 要 旨

本論文では、大きさも荷電の符号も異なるコロイド粒子の混合懸濁液における、ナノ有機微粒子の吸着とそれに伴う界面動電特性の変化、および吸着粒子の存在により不均一となった表面を有するコロイド粒子間の相互作用を、系統的かつ綿密な実験および理論解析を用いて明らかにしている。特に、リゾチームの有効荷電量、リゾチームの吸着量の不可逆性、リゾチームが吸着したシリカ粒子表面の帯電挙動を実験および理論解析に基づき評価している。さらに、これらの研究を受けて粒子間相互作用を検討することで、ゼータ電位が相互作用に与える有効性を認めつつも、追加的な相互作用力（非DLVO力）の存在を示し、その発生条件の指標となるパラメータを新たに提案している。本論文で与えられた、異符号帯電粒子の混合系における粒子間相互作用に関する一連の実験値および理論解析の結果は、環境中のヘテロなコロイド複合体・凝集体の動態を考察する上で基礎的なデータとなり得るものであり、学術的に高く評価できる。

令和2年1月23日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。