報 文

コラーゲンを塗布した電極分離型水晶発振子上への洗剤成分の吸着と脱着

芹澤 知子*, 包 山 虎*, 野村 俊明®*

Adsorption and desorption of detergent components onto an electrode-separated piezoelectric quartz crystal coated with and without collagen

Tomoko SERIZAWA, Shanhu BAO and Toshiaki NOMURA*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University, 3-1-1, Asahi, Matsumoto-shi, Nagano 390-8621

(Received 18 April 2002, Accepted 1 July 2002)

Sodium oleate, which is the main component of commercial solid soaps, was adsorbed on a quartz plate coated with and without collagen by means of electrode-separated piezoelectric quartz crystal measurements. Sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS), which is the main component of commercial liquid detergents, was also adsorbed on collagen, but was not on the quartz plate. The frequency shifts caused by the adsorption of sodium oleate or DBS remained even if water was flowed. It was supposed that the soap components adhered onto glasses, dishes and human skin would remain as if they were rinsed with water and hot water. The sodium oleate and DBS were adsorbed in a weak acid solution and at high temperature, and desorbed in 0.01% of sodium carbonate or 0.05% of a sodium hydrogencarbonate solution.

Keywords : piezoelectric quartz crystal; sodium oleate; dodecylbenzenesulfonate; detergent; collagen.

1 緒 言

水晶発振子は電極上に付着した物質の質量と基本振動数の関係が、1959年 Sauerbrey¹⁾ によって報告されてから、重みセンサーとして利用され、大気中の微量成分の定量に用いられた。この際大気中の水分の付着が問題であったが、野村らによって、溶液中においても水晶発振子が発振することが報告される²⁾と、溶液中における研究が盛んに行われるようになった。水晶発振子の振動数は、大気中においても溶液中においても、物質の付着によって変化するとともに、大気中の場合には気体の密度によって、溶液中に浸された場合には電気伝導率、粘度、密度等の溶液の性質によっても変化する³⁾⁴⁾のために、様々な分野において、感度の良いセンサーとして用いられている。現在、水晶発振子には、水晶振動子の両側に金電極が蒸着されているノ

ーマル型のほかに、片側の金電極がはがされ、その代わりに水晶振動子との間に一定の間隔をあけて白金板電極を設置した片面電極分離型⁵⁾、また両側の金電極をはがし、水晶振動子の両側に一定の間隔をあけて白金板電極を設置した完全電極分離型⁶⁾がある。電極分離型は、直接水晶振動子と溶液とが接するために感度が良いことと、水晶振動子に電極が蒸着されていないために、電極のはく離を考える必要がなく、耐久性が良いという利点があり、多くの微量成分の定量法に利用されている⁷⁾⁸⁾。例えば、金属イオンはキレート試薬によって沈殿性の金属錯体として、またイオン性物質は反対の電荷を持ったイオン性物質とイオン会合体として水晶振動子上に付着させ振動数変化量を得ている。しかし、会合性の対イオンを加えなくても、界面活性剤が水晶振動子上あるいはコラーゲン膜上に付着し、界面活性剤の付着脱着過程を水晶発振子の振動数によって追跡できることが分かった⁹⁾。界面活性剤を含んだ洗剤は日々の生活において、身体、食器、衣服等の洗浄に使用され、

* 信州大学理学部化学科: 390-8621 長野県松本市旭 3-1-1

生活に欠かせない大切な必需品となっている。しかし、界面活性剤の種類によっては、環境汚染¹⁰⁾や皮膚障害¹¹⁾を引き起こすことも分かっており、ある種の界面活性剤の使用によって生じる皮膚障害の原因の一つには、皮膚上への界面活性剤の残留が考えられている。界面活性剤はその性質から界面に吸着することが知られているが、実生活で使用するに当たり、洗浄中における物質への吸着だけでなく、その後の脱着についても注目すべきである。そこで、実生活において頻繁に使用する洗剤に含まれる界面活性剤として、固形せっけんに含まれるオレイン酸ナトリウム、洗濯洗剤や台所用液体洗剤に含まれるアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、更には市販の洗剤について、水晶振動子上への付着及び脱着、また水晶振動子にコラーゲンを塗布して、表面を皮膚に近い状態にした場合についても、その付着脱着過程について検討した。

2 実験

2.1 装置

2.1.1 水晶発振子 実験は、完全電極分離型水晶発振子⁶⁾を用いて行った。これはATカット・9 MHzの水晶振動子の両側に、一定の間隔をおいて白金板電極を設置したものであり、溶液は水晶振動子と白金板電極との間を流れる。この白金板電極をリード線でオシレーターに接続し、電圧を印加して水晶振動子を発振させる。

2.1.2 試薬 オレイン酸ナトリウム化学用及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS) 衣料用合成洗剤試験用 (以上和光純薬製) は、脱イオン水で適当な濃度に調製して貯蔵溶液とし、使用の都度希釈した。実試料として、固形せっけんと台所用液体洗剤を各メーカーから購入し、固形せっけんは削りとり、台所用液体洗剤は表記されている使用量の目安に従って一定量を量り取って、脱イオン水で適当な濃度に調製して使用した。緩衝溶液として、1.0 M クエン酸一水和物、1.0 M クエン酸三ナトリウム二水和物、0.5 M リン酸二水素カリウム、0.5 M リン酸水素二ナトリウム、1.0 M 塩化アンモニウム及び1.0 M アンモニア水を調製して貯蔵溶液とし、使用の都度適宜混合及び希釈した。水晶振動子上へのコラーゲン膜は、コラーゲンタイプ III 溶液 (和光純薬製) を脱イオン水に溶かして濃度 1 µg/µl を調製し、水晶振動子両面の真中にそれぞれ 5 µl を滴下して乾燥した。

2.2 実験操作

測定はフロー法で行った。まず、空試験溶液である脱イオン水は pH 緩衝溶液を流し、振動数が一定になったら試料溶液 (界面活性剤溶液) に切り替える。一定時間試料溶液を流した後、再び空試験溶液に切り替える。その後溶離剤として 50% 2-プロパノール水溶液を 3 分間、続いて脱

Fig. 1 Frequency behavior of an electrode-separated PQC having quartz plate in sodium oleate solution (B): deionized water; (S): sodium oleate solution; (a): 0.02 mM; (b): 0.10 mM; (c): 0.40 mM; (d): 1.00 mM. Flow rate: 8 ml/min; Temperature: 25°C; Sampling time: 5 min

イオン水を流して次の測定に備える。測定は、水晶振動子上に流れる溶液の流量を 8 ml/min、混合管の長さを 10 cm で行い、恒温槽を用いて溶液の温度を 25°C に制御した。

3 結果と考察

3.1 オレイン酸ナトリウム水溶液中での振動数挙動

濃度 0.01~4.0 mM オレイン酸ナトリウム水溶液中での振動数挙動を調べ、0.02~1.0 mM オレイン酸ナトリウム水溶液の結果を Fig. 1 に示す。水晶発振子の振動数は、物質の付着によって変化するとともに、液性の違いによっても変化する。オレイン酸ナトリウム水溶液の濃度が 0.1 mM 以下では濃度が低いので脱イオン水との液性の差が小さく、付着による緩やかな振動数の減少のみが見られた。オレイン酸ナトリウム水溶液を流した後、再び脱イオン水に切り替えたが、振動数の上昇はほとんど見られず、いったん付着したオレイン酸ナトリウムは脱イオン水を 5 分以上流しても脱離せず、水晶振動子上に残っていることが分かった。オレイン酸ナトリウムの濃度が高くなる (0.2~0.4 mM) と、脱イオン水との液性の差が大きくなり、その差が振動数に表れ、切り替えた直後に急激な振動数変化が見られる。更に濃度を高くする (0.6 mM~) と、液性の違いによる振動数変化だけが見られ、付着による振動数の減少は見られなくなった。これは、濃度が高くなると溶液調製とともに白濁が生じるようになることから分かるように、オレイン酸ナトリウム水溶液が水晶振動子上に到着する前に凝集が起こり、水晶振動子上に付着しなくな

Fig. 2 Dependence of frequency change for 0.1 mM sodium oleate solution on standing time

Other conditions as in Fig. 1.

る¹²⁾ためと思われる。なお、Fig. 1からも分かるように、オレイン酸ナトリウムの濃度が低い場合には、濃度の増加とともに付着による振動数変化量は増加した。

オレイン酸ナトリウムは固形せっけんの主成分であるため、各種市販固形せっけん水溶液についても付着挙動を調べた。検討したいずれの固形せっけん水溶液においても、オレイン酸ナトリウム水溶液の場合とよく似た挙動を示し、水晶振動子上にせっけん成分が付着し、すぐには脱着しないことが分かった⁹⁾。

溶液中でイオン状態の物質は、完全電極分離型水晶発振子には付着しないと報告されている¹²⁾。しかしオレイン酸ナトリウムは、会合性の対イオンを加えることなしに付着挙動を示した。せっけん成分である脂肪酸ナトリウムは、水中で加水分解して脂肪酸を作るので、おそらくこの脂肪酸が付着して振動数が変化したものと思われる。なお、界面活性剤の固体表面への付着は、ミセルによるよりも単分子によるものであるとの報告がある^{13)~15)}。

3・1・1 放置時間による影響 0.1 mM オレイン酸ナトリウム水溶液を調製してから測定するまでの、放置時間による振動数変化量への影響を調べた (Fig. 2)。調製してから1時間後までは、振動数変化量は一定であったが、その後は放置時間とともに徐々に減少した。オレイン酸ナトリウム水溶液は放置時間の経過とともに白濁が強くなったことから考えて、オレイン酸ナトリウムは徐々に加水分解して凝集するため、固体表面への付着が難しくなり、付着による振動数変化量が減少したものと考えられる。

3・1・2 液温による影響 恒温槽を用いてオレイン酸ナトリウム水溶液の温度を調整し、付着による振動数変化量への温度の影響を調べた。20~40℃の範囲で検討した

Fig. 3 Frequency change of the quartz plate coated with (b,c) and without (a) collagen for 0.6 mM sodium oleate (a,b) and 0.1 mM sodium dodecylbenzenesulfonate (c) in 20 mM buffer solution on pH

Other conditions as in Fig. 1.

が、温度が高くなるにつれて付着による振動数変化量は増加した。したがって、通常使用するお湯の温度においては、オレイン酸ナトリウムは付着しやすいことが分かった。なお、温度を高めることにより増加した付着による振動数変化量は、脱イオン水に切り替えた直後から減少する傾向にあった。

3・1・3 pH による影響 液性の違いによる振動数変化を除くために、空試験溶液とオレイン酸ナトリウム水溶液とを、オレイン酸ナトリウムの濃度に比べ高濃度の pH 緩衝溶液を用いて調製し、振動数変化量に及ぼす pH の影響を調べた。すなわち、クエン酸塩、リン酸塩及びアンモニウム塩の緩衝溶液を用いて pH を変化させ、付着による振動数変化量への影響を調べた (Fig. 3, a)。Fig. 1 で見られた液性の違いによる急激な振動数変化は表れず、付着による振動数変化だけが表れた。付着による振動数変化量は pH 4.5 付近においては最大となり、pH が高くなるほど減少した。これは溶液の pH が減少して 4.5 以下になると、オレイン酸ナトリウムの加水分解が加速してオレイン酸の凝集が進み、付着しにくくなったものと考えられる。また、付着後に再び空試験溶液を流したときの付着物の脱離速度は、pH が高いほど大きく、振動数は速く元に戻る傾向が見られた (Fig. 4)。したがって、オレイン酸ナトリウムは、pH 4.5 付近では水晶振動子上に付着しやすく、脱離せず残留するが、弱アルカリ性水溶液中では付着しにくく、付着しても容易に脱離すると考えられる。

3・1・4 溶離剤の検討 水晶振動子上に付着したせっけん成分は、5 分以上水を通して脱離しないことが分かったため、各測定後に溶離剤として 50% 2-プロパノール

Fig. 4 Frequency behavior of the quartz plate for 0.6 mM sodium oleate in 20 mM buffer solution

(B): 20 mM buffer solution; (S): 0.6 mM sodium oleate in 20 mM buffer solution; (a): pH 5.17; (b): pH 5.72; (c): pH 6.05; (d): pH 7.22. Other conditions as in Fig. 1.

水溶液を3分間流した。この操作によって振動数は完全に元に戻り、付着物は溶離されることが分かった。しかし、家庭において、食器を台所用液体洗剤で洗った後にこの操作を行うことは不可能である。ごく一般の家庭にあり安全な溶液等で、食器や皮膚上に残っているであろうせっけん成分を落とすことが要求される。そこで、約5%酢酸水溶液、40℃脱イオン水、炭酸水素ナトリウム(重曹)水溶液、及び炭酸ナトリウム水溶液を溶離剤として検討した(Fig. 5)。約5%酢酸水溶液と40℃脱イオン水では脱イオン水の場合とあまり変わらない溶離速度であり、脱イオン水のみでの溶離では濃度によっても異なるが、少なくとも60分以上水を流し続けることが必要であった。0.01%炭酸水素ナトリウム水溶液では完全に溶離することはできなかったが、0.05%炭酸水素ナトリウムあるいは0.01%炭酸ナトリウム水溶液を5分間流した後、脱イオン水に切り替えて、これらの水溶液によって溶離ができていたか調べたところ、付着前の振動数に戻っていたので、溶離剤として有効であることが分かった。これらの結果及びFig. 4より、アルカリ性水溶液を用いれば付着したオレイン酸塩を溶離することが可能であることが分かったので、あらかじめオレイン酸ナトリウム水溶液中に炭酸水素ナトリウムや炭酸ナトリウムを加えて、付着させない条件について検討した。しかし、0.01%炭酸水素ナトリウム水溶液中(pH 9.4)では付着しなかったが、pHの高い0.01%炭酸ナトリウム水溶液(pH 10.4)において付着し、炭酸ナトリウム濃度を0.05%にすると付着量は更に増加した。イオン

Fig. 5 Desorption of adsorbed oleate

(B): deionized water; (S): 0.1 mM sodium oleate solution; (E): eluent of (a) 0.05% and (b) 0.01% sodium hydrogen carbonate, (c) 0.01% sodium carbonate solutions. Other conditions as in Fig. 1.

性界面活性剤による単分子膜は、下層液にイオンが存在するときにはその影響を大きく受け、界面活性剤と反対の電荷を持つイオンの存在によって安定化する^{16)~18)}ことが知られている。したがって、付着はpHばかりでなく、塩濃度(イオン強度)にも依存していると考えられる。

3・1・5 コラーゲン膜上への付着 固形せっけんは手や体を洗うときに最もよく使用されるため、水晶振動子上にコラーゲンを塗布して皮膚に近い状態にし、各種濃度のオレイン酸ナトリウム水溶液及び各種市販固形せっけん水溶液中での付着挙動を調べた。オレイン酸ナトリウム水溶液を流したときの結果をFig. 6に示す。水晶振動子上における挙動(Fig. 1)と似た挙動を示したが、液性の違いによる急激な振動数変化が大きくなった。また、市販固形せっけん水溶液を流した場合も、オレイン酸ナトリウム水溶液の挙動とよく似たものであった⁹⁾。オレイン酸ナトリウム及び各種市販固形せっけんのいずれの水溶液においても付着挙動が見られ、その後脱イオン水を流しても、水晶振動子上に何も塗布していない場合と比べ、振動数の上昇は全く見られなかった。したがって、水晶振動子上よりも、コラーゲン上にいったん付着したせっけん成分は溶離されずに残っていることが分かった。コラーゲン膜上へのオレイン酸ナトリウムの付着に対するpHの影響を、水晶振動子上への付着の場合と同様に、各種緩衝溶液中で調べた結果(Fig. 3, b)、コラーゲン膜上への付着もpHに依存し、その状態は水晶振動子上への付着と全く同様であった。

3・2 DBS水溶液中での振動数挙動

固形せっけんの主成分であるオレイン酸ナトリウムが水

Fig. 6 Frequency behavior of quartz crystal plate coated with collagen in sodium oleate solutions

(B): deionized water; (S): (a) 0.05 mM, (b) 0.10 mM, (c) 0.40 mM, (d) 1.00 mM sodium oleate solutions. Other conditions as in Fig. 1.

Fig. 7 Frequency behavior of quartz crystal plate coated with collagen in sodium dodecylbenzenesulfonate solution

(B): deionized water; (S): (a) 0.01 mM, (b) 0.04 mM, (c) 0.10 mM, (d) 0.20 mM sodium dodecylbenzenesulfonate solutions. Sampling time: 10 min. Other conditions as in Fig. 1.

水晶振動子上やコラーゲン上に付着したので、実生活で洗浄に頻繁に使用されるほかの界面活性剤についても検討してみる必要がある。そこで、衣料用合成洗剤及び多くの台所用液体洗剤に含まれる DBS について検討した。

3・2・1 水晶振動子に何も塗布していない場合 空試験溶液が脱イオン水及び水道水の場合には、0.01～10.0 mM DBS 水溶液において付着挙動は見られず、液性の違いによる振動数の急激な変化だけが見られた。しかし、空試験溶液を 40 mM クエン酸塩及びリン酸塩緩衝溶液 (pH 4.5～7.7) にした場合には、DBS は水晶振動子上に付着することが分かった。市販の液体洗剤水溶液においても、空試験溶液が脱イオン水及び水道水の場合には付着挙動が見られなかったが、40 mM リン酸塩緩衝溶液 (pH 5.70～7.57) を用いた場合には付着挙動が見られ、再び空試験溶液に切り替えると脱着した。以上のことから、水晶振動子上への DBS の付着には、イオン強度が大きく影響していることが考えられる。

3・2・2 コラーゲン膜上への付着 コラーゲン膜を塗布した水晶振動子上に DBS 水溶液を流すと、振動数は始め急激にその後ゆっくりと上昇した (Fig. 7)。脱イオン水に切り替えると、振動数は少しだけ減少したが、元の振動数には戻らずに安定した。溶離剤としての 50% 2-プロパノール水溶液を流すと元の振動数に戻ることから、コラーゲン膜のはく離ではなく、DBS がコラーゲン膜に付着し、膜に付着していた多量の水が放出したために、振動数が上昇したのではないかと考えている¹⁹⁾。コラーゲン膜上に付着していて、DBS の付着により放出される水の量は

限られていて一定であるために、濃度の異なる DBS 水溶液を流しても、ある一定の振動数変化量に向かうものと考えられ、実際に DBS 水溶液の濃度を変化させて流した場合、ある濃度以上であれば、いずれの濃度においても上昇した振動数変化量は一定であった (Fig. 7)。市販の液体洗剤 C を、使用量の目安に従って脱イオン水で希釈して流した場合、DBS 水溶液と同様に振動数は上昇し、空試験溶液として脱イオン水に切り替えた後も元の振動数には戻らなかった。以上のことから、液体洗剤中の DBS を代表とする界面活性剤がコラーゲン上に付着し、脱イオン水を流しても脱離しないことが分かった。DBS 水溶液を pH 緩衝溶液を用いて調製した場合、空試験溶液を脱イオン水とした場合よりもかなり大きく振動数が上昇した (Fig. 8)。高濃度の緩衝溶液を用いることで液性の差を小さくしたにもかかわらず、振動数変化が大きく現れた。オレイン酸ナトリウム水溶液の場合にはこれほど大きな振動数の変化は見られなかったもので、DBS に特有であることが分かる。また、pH が低くなるにつれて上昇する振動数変化量は大きくなり (pH 3.8 で 2348 Hz)、更に、空試験溶液に切り替えた後の減少は大きくなった。また、オレイン酸ナトリウム水溶液中での場合と同様に (Fig. 3, c), DBS はアルカリ性溶液中では付着が起らないことが分かった。

Fig. 8 Frequency behavior of quartz crystal plate coated with collagen in 0.1 mM sodium dodecylbenzenesulfonate solution

(B): 20 mM buffer solution (a) pH 7.84, (b) pH 5.95, (c) pH 4.49; (S): 0.1 mM sodium dodecylbenzenesulfonate in 20 mM buffer solution. Other conditions as in Fig. 1.

4 結 言

界面活性剤の付着脱着過程を水晶発振子の振動数で追跡でき、その振動数変化よりオレイン酸ナトリウムは、水晶振動子（ガラス）上やコラーゲン膜（皮膚）上に付着し、DBSは水晶振動子上には付着しないが、コラーゲン膜上に付着する。オレイン酸ナトリウムもDBSもいったん付着すると、その後脱イオン水を流しても簡単には脱離することなく残っていることが分かった。これは実生活において、せっけんを使用した後、水で簡単にすすいだけではせっけん成分が食器や皮膚上に残留しているかもしれないこと、またアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS) という表示の界面活性剤の入った洗剤を使用した後、簡単

なすすぎでは皮膚上にABSが残留しているかもしれないことを示唆する。ある種の界面活性剤によって生じる皮膚障害の原因の一つに、皮膚上への界面活性剤の残留が考えられるが、水晶発振子を用いれば、残留しやすい界面活性剤やしにくい界面活性剤を簡単に調べられ、また脂肪酸がどれだけ皮膚上に残るかということも簡単に調べることができると思われる。

文 献

- 1) G. Z. Sauerbrey: *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).
- 2) 野村俊明, 嶺村昭子: 日本化学会誌, **1980**, 1621.
- 3) T. Nomura, M. Okuhara: *Anal. Chim. Acta*, **142**, 281 (1982).
- 4) T. Nomura, M. Watanabe, T. S. West: *Anal. Chim. Acta*, **175**, 107 (1985).
- 5) 野村俊明, 田中文人: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 773 (1990).
- 6) T. Nomura, T. Yanagihara, T. Mitsui: *Anal. Chim. Acta*, **248**, 329 (1991).
- 7) T. Nomura, T. Egawa: *Anal. Chim. Acta*, **339**, 187 (1997).
- 8) T. Nomura, M. Kumagai, A. Sato: *Anal. Chim. Acta*, **343**, 209 (1997).
- 9) 芹澤知子, 包 山虎, 野村俊明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 193 (2002).
- 10) 大場健吉, 武井玲子: 油化学, **34** (3), 161 (1985).
- 11) 森川藤風, 中嶋啓介, 杉山千代美, 佐藤悦久, 藤井誠史郎: 日本皮膚科学会誌, **84**, 644 (1974).
- 12) T. Nomura, M. Isawa, H. Matsuzawa, Y. Shibukawa: *Anal. Chim. Acta*, **286**, 205 (1994).
- 13) H. Kölbl, K. Hörig: *Angew. Chem.*, **71**, 691 (1959).
- 14) H. Kölbl, P. Kuhn: *Angew. Chem.*, **71**, 211 (1959).
- 15) J. C. Griffith, A. E. Alexander: *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 311 (1967).
- 16) M. Yazdanian, H. Yu, G. Zografi: *Langmuir*, **6**, 1093 (1990).
- 17) W. Budach, R. C. Ahuja, D. Mobius: *Langmuir*, **9**, 3093 (1993).
- 18) D. J. M. Linden, J. P. K. Peltonen, J. B. Rosenholm: *Langmuir*, **10**, 1592 (1994).
- 19) 包 山虎, 野村俊明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 255 (2002).

要 旨

固形せっけんの主成分であるオレイン酸ナトリウム、更には市販の固形せっけんが完全電極分離型水晶発振子の水晶振動子上及びコラーゲンを塗布した水晶振動子上に付着する。また、液体洗剤の主成分であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS) 及び市販の液体洗剤は水晶振動子上には付着しないがコラーゲン膜上に付着し、水を流しても溶離せず残っていることが、水晶発振子の振動数変化より分かった。これは、実生活において、せっけんを使用してすすぐときに、水で簡単にすすいだけではせっけん成分が食器や皮膚上に残留しているかもしれないことを示唆している。そこで、水晶振動子及びコラーゲン上へのオレイン酸ナトリウム及びDBSの付着と溶離について詳細に検討した結果、オレイン酸ナトリウムとDBSは水晶振動子上には付着しないが、温度が高いほど又は酸性媒質中では付着しやすくなり、アルカリ性溶液中では付着しないことが分かった。