

カテキン添加が界面活性剤-水混合液の臨界ミセル濃度へ及ぼす影響の検討

Investigation on influence of catechin on critical micelle concentration of surfactant-pure water mixture

精密工学専攻 53号 山中聖一
Seiichi Yamanaka

1. 緒言

近年、食品に対して効果的な鮮度保持機能を発揮する物質として氷スラリーが注目されている。氷スラリーとは水と氷粒子が混合した流体であり、クラッシュアイスに比べて冷却むらが少ない、生鮮食品を傷つけにくい、という利点が挙げられる。そして、本研究では、氷スラリーに対する新たな付加価値として、衛生管理における高い安全性を付加することを試みている。そこで、O157やコレラ菌、黄色ブドウ球菌などが殺菌可能なカテキンに着目した。しかし、貯蔵タンクからカテキン含有氷スラリーを配管輸送して運用する際に氷スラリーが配管壁面へ着氷することで管内閉塞を引き起こす。これにより氷スラリーが配管内を流れないため、輸送が困難になることが問題視されている。この着氷の原因は、固液界面における水分子ないしはカテキンが金属表面に含まれる水酸基と水素結合するためである。そのため、氷スラリーの付着力を抑制する方法が求められている。溝田⁽¹⁾は、氷の付着力抑制方法として、氷スラリーに非イオン性界面活性剤を添加する方法に着目した。界面活性剤とは水に馴染みやすい親水基と水に馴染みにくい疎水基から構成される化学物質である。そして、研究結果から非イオン性界面活性剤混合液から生成された氷の付着力は純水から生成された氷に比べて低いということが報告されている。この研究結果から本研究ではカテキン含有氷スラリーの運用を実現化させる試みとして、非イオン性界面活性剤添加による氷の付着力抑制に着目した。しかし、LIU Tian-Qing⁽²⁾によれば、界面活性剤混合液にエピガロカテキンガレート (Epigallocatechin gallate : 以下、EGCg) を添加することにより臨界ミセル濃度 (Critical micelle concentration : 以下、C.M.C.) が増加することが報告されている。C.M.C.とは界面活性剤の界面への吸着が飽和する濃度である。そこで、本研究ではカテキンによるC.M.C.増加現象の支配因子を解明し、C.M.C.の増大を抑制することを目指す。

2. 試料及び実験方法

本研究では、複数の界面活性剤を用いて、界面活性剤+EGCg 混合液の各 C.M.C.の変化倍率(カテキン添加後のC.M.C./カテキン添加前の C.M.C.)の比較を行うことで

C.M.C.増加現象の支配因子について考察する。Fig.1 に示す概念図のように、界面活性剤混合液の濃度と表面張力の関係はC.M.C.以下の濃度では濃度の増加に伴い減少し、C.M.C.以上の濃度では一定となる。そのため、本研究では各濃度における混合液の表面張力を測定することにより、その傾向からC.M.C.を導出した。また、C.M.C.以降の表面張力がEGCgの添加によって変化する場合があるため、EGCg 添加濃度と表面張力の関係についても検討した。

2.1 試料の選定

2.1.1 カテキン

本研究では、カテキンの中でも最も殺菌能力の高いEGCgを試料として選定した。Table 1にEGCgの仕様、Fig.2にEGCgの構造式を示す。

2.1.2 界面活性剤

本研究では、親水基にイオンを含まない種類に分類される非イオン性界面活性剤を試料として選定した。Table 2に各界面活性剤の仕様を示す。表中のHLB 値は界面活性剤の水と油への親和性を表す程度、INCI 名は化粧品成分の国際的表示名称である。

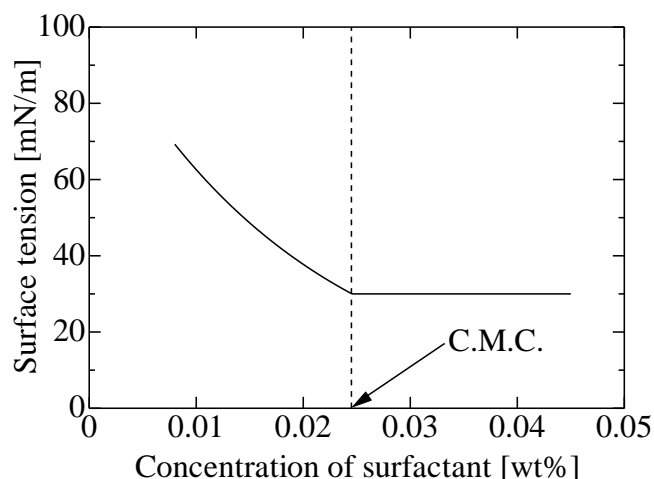


Fig.1 Conceptual diagram of relationship between concentration and surface tension

Table 1 Specification of solute

solute	Molecular weight [g/mol]
Epigallocatechin gallate	458.372

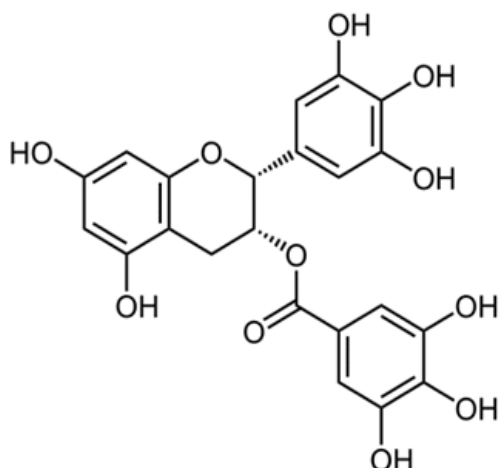


Fig.2 Structural formula (Epigallocatechin gallate)

Table 2 Specification of solute

Product name	INCI	HLB
サンソフト M-12J	Polyglyceryl-10 Laurate B	15.5
サンソフト A-12E	Polyglyceryl-5 Laurate	15.8
サンソフト A-121E	Polyglyceryl-5 Laurate	14.0
サンソフト A-17E	Polyglyceryl-5 Oleate	12.2

2.2 懸滴法による表面張力測定実験

Fig.3 に懸滴法による表面張力測定の実験方法を示す。この実験は、実験条件に適切な温度に調節された恒温室内で行われている。恒温室内の内側は、温度変化の影響を受けにくくするために、発泡スチロール製の断熱材によって覆われている。懸滴に用いられる混合液が吸入されたシリンジは垂直に吊るされるように固定具で固定されている。このシリンジの先端から形成された液滴をカメラで撮影する。撮影された液滴の画像から、液滴の最大径 d_e 及び液滴の最下端から d_e だけ上に離れた位置における液滴径 d_s を解析し、式(1)に示す $\langle d_s/d_e \text{ 法} \rangle$ の計算式から表面張力を算出する。混合液温度 $0[\text{°C}]$ の条件下で表面張力測定を行った。また、実験中の液滴の温度を確認するために、シリンジ先端から液滴が落下する位置にデータロガーに接続された熱電対を設置している。

$$\gamma = \Delta \rho g d_e^2 \frac{1}{H} \quad \text{式(1)}$$

$$\left[\begin{array}{l} \gamma : \text{表面張力} \\ \Delta \rho : \text{密度差} \\ g : \text{重力加速度} \\ 1/H : d_s/d_e \text{ から求める補正係数} \end{array} \right]$$

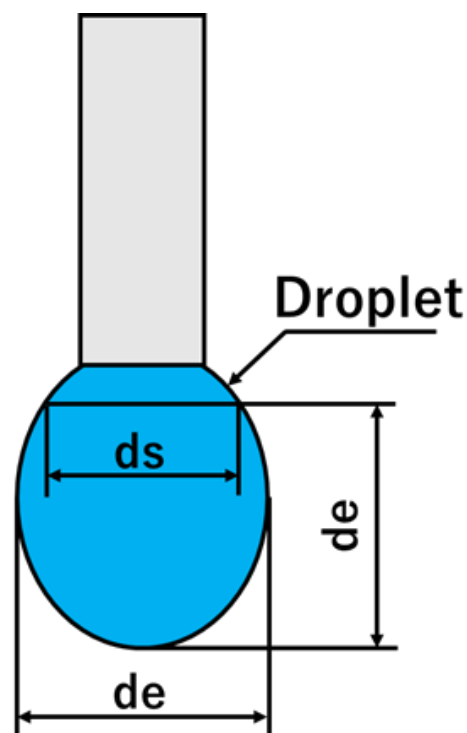


Fig.3 Hanging droplet of mixed liquid

3. 実験結果及び考察

各混合液の表面張力値を導出するにあたり、20個の測定値の平均を表面張力値と定義する。以降のグラフ中のプロットは平均表面張力である。また、各界面活性剤は製品名で表示する。

3.1 各混合液における臨界ミセル濃度

界面活性剤混合液の表面張力は、C.M.C.以下の濃度では対数濃度に対して線形に減少するため、濃度-表面張力の関係は片対数グラフで示す。そして、各混合液のC.M.C.を導出するにあたり、C.M.C.以下のプロットに対して最小二乗法を行った線形グラフとC.M.C.以上の各プロットの表面張力の平均値を示した水平グラフの交点をC.M.C.とする。便宜上、界面活性剤+EGCg混合液のC.M.C.をC.M.C.'と新たに定義する。Fig.4に界面活性剤混合液の濃度-表面張力グラフ、Fig.5に界面活性剤+EGCg混合液の濃度-表面張力グラフを示す。また、Table 3に各界面活性剤の仕様とC.M.C.をまとめた表を示す。

まず、EGCg添加濃度0.0250[wt%]の時について考える。Fig.5に関して、A-121Eを除いた全ての界面活性剤においてC.M.C.'がC.M.C.より高い。これは溶液中で一部の量の界面活性剤がEGCgと結合し、負吸着を示す凝集体を形成することにより気液界面に吸着できる界面活性剤の量が減少し、界面が飽和しにくくなったからと考えられる。一方で、A-121EのC.M.C.'が低い理由について以下のことが考えられる。A-121EはC.M.C.が他の界面活性剤に比べ非常に高いため、界面に吸着しにくいと考えられる。そのため、EGCgの吸着が顕著になり、界面活性剤が吸着できる面積が著しく減少する。そして、比較的低濃度で界面が飽和するためC.M.C.'が低くなったと考えられる。M-12JとA-12EのC.M.C.'を比較するとA-12Eの方が高い。これはA-12Eの方が親水基の大きさが小さいため、EGCgにより密に凝集したからと考えられる。

次にEGCg添加濃度を变化させた場合について考える。Figs.5(a)のM-12Jに関して、EGCg添加濃度0.0250[wt%]の時より0.0100[wt%]の方がC.M.C.'が高い。橋本⁵⁾によれば、EGCg添加濃度の増加に伴いEGCgによる吸着量減少効果が弱まる場合があることが報告されている。その現象が今回の場合においても発生した可能性が考えられる。一方で、Figs.5(d)のA-121EではEGCg添加濃度0.0250[wt%]の時よりも0.0500[wt%]の方がC.M.C.'が高い。これはEGCg添加濃度が増加することによって凝集効果が高まったからと考えられる。

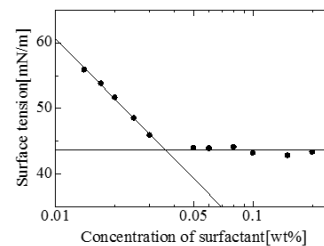
3.2 カテキン添加濃度に対する各混合液の表面張力の変化

M-12Jに関して、EGCg未添加に比べ、EGCg添加の方がC.M.C.以上の濃度における表面張力が低いという結果が得

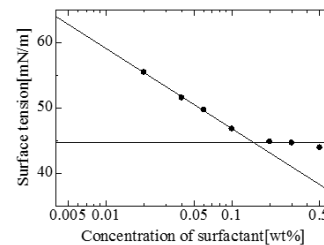
られた。この原因を解明するため、界面活性剤濃度を固定し、EGCg添加濃度を变化させた場合における各混合液の表面張力の変化について調べた。なお、界面活性剤の固定濃度をC.M.C.以上にすると、EGCg添加による界面活性剤の吸着量減少が発生し、実質的な界面濃度がC.M.C.を下回る可能性があるため、考察が困難になることが考えられる。そのため、固定濃度をC.M.C.以下とした。

Fig.6にEGCg添加濃度と表面張力の関係のグラフを示す。

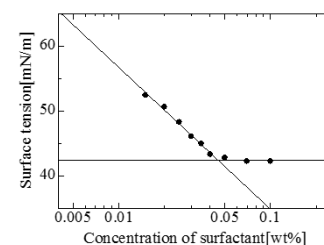
M-12Jに関して、EGCg添加濃度0.0050[wt%]から0.0150[wt%]にかけて表面張力が増加している。これはEGCgとの凝集による界面活性剤の吸着量の減少とEGCgの表面張力増加効果によるものと考えられる。しかし、C.M.C.以上の濃度における表面張力の傾向とは異なる結果となった。また、カテキン添加濃度0.0400[wt%]以上では、表面張力はほぼ一定となった。一方で、A-12Eに関してEGCgの添加濃度の増加に伴い表面張力が低下した。



(a)A-12E



(b)A-121E



(c)A-17E

Fig.4 Relationship between concentration of mixed solution and surface tension (without EGCg)

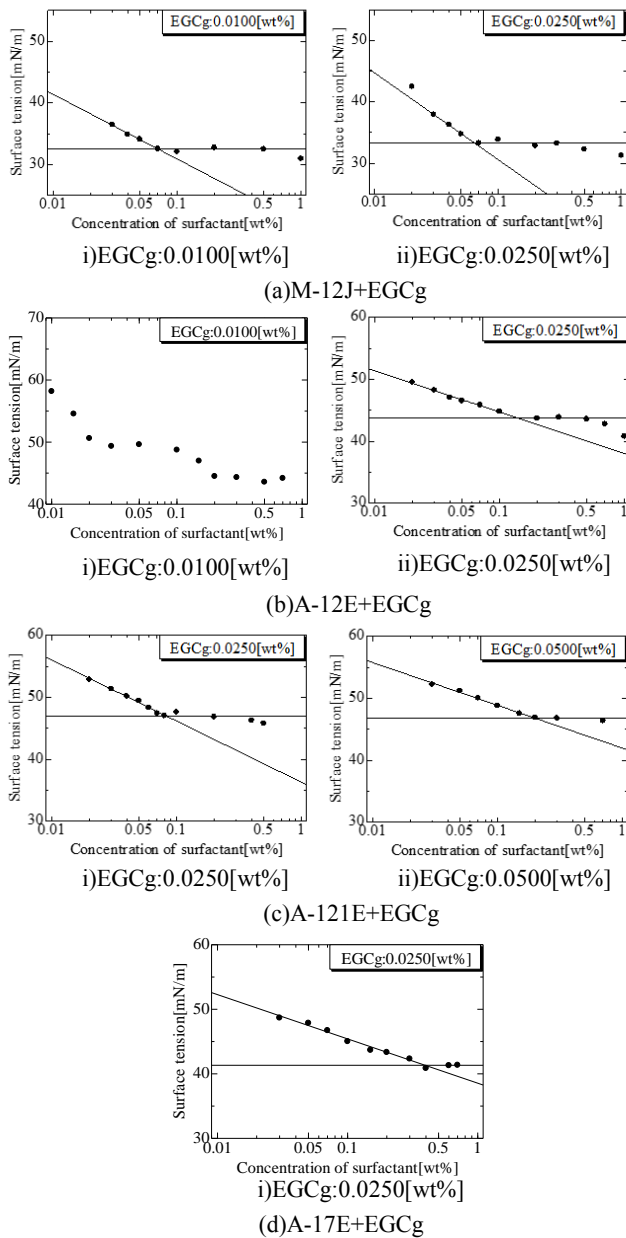


Fig.5 Relationship between concentration of mixed solution and surface tension (with EGCg)

Table 3 Measurement results of C.M.C. of each solution

Product name	C.M.C.[wt%]	C.M.C.'[wt%] (C.M.C./C.M.C.)		
		Concentration of EGCg[wt%]		
		0.0100	0.0250	0.0500
サンソフト M-12J	0.0182	0.0711 (3.9)	0.0639 (3.5)	
サンソフト A-12E	0.0359		0.139 (3.8)	
サンソフト A-12IE	0.148		0.0841 (0.57)	0.195 (1.3)
サンソフト A-17E	0.0450		0.394 (8.8)	

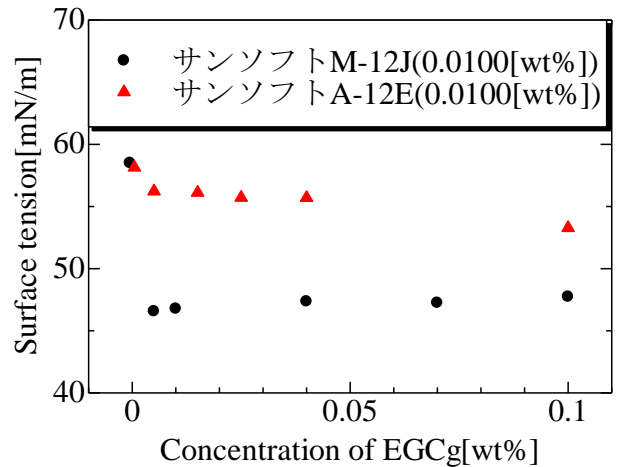


Fig.6 Relationship between EGCg addition concentration and surface tension

4. 結言

- ・界面活性剤混合液に EGCg を添加することにより C.M.C.が増加する. しかし, 一部の界面活性剤混合液では C.M.C.が減少する場合もある.
- ・親水基の大きさが小さいほど, カテキン添加後における C.M.C.が大きく増加する.
- ・EGCg 添加濃度と C.M.C.は必ずしも正の相関関係をとるとは限らない.
- ・界面活性剤混合液に EGCg を添加することにより表面張力が増加する場合と減少する場合がある.

参考文献

- (1) 溝田裕, 親水性界面活性剤が冷却固体面への付着力に及ぼす影響の解明, 2011 年度卒業論文抄録集 (2012), p126
- (2) Liu,Tian-Qing, Gao,Xiao-Gang, Properties of Epigallocatechin-3-Gallate in Tween 80 Micelle, Wuli Huaxue Xuebao, **26-1** (2010) pp.66-72
- (3) 中山素一, 他 7 名, 緑茶抽出物の抗菌活性に及ぼす界面活性剤, 防腐剤の効果, 防菌防黴, **37-3** (2009) pp.169-179
- (4) 渡邊義之, カテキン水溶液中でのアシルアスコルビン酸の抗酸化特性, 美味技術研究会誌, **9・10** (2007) pp.16-20
- (5) 橋本寛生, カテキン添加が界面活性剤-水混合液の臨界ミセル濃度へ及ぼす影響の検討, 2017 年度卒業論文抄録集 (2018)

謝辞

本研究を進めるにあたり, 界面活性剤を提供していただいた太陽化学株式会社の北畑幸一様に厚く御礼を申し上げます.