

界面活性剤のアルミナ表面への吸・脱着挙動

Adsorption / Desorption Behavior of Surface-Active Agent onto Alumina

竹原淳彦・福崎智司

Atsuhiko TAKEHARA and Satoshi FUKUZAKI

キーワード 界面活性剤／アルミナ／吸着／濯ぎ洗浄／超音波洗浄

KEY WORDS Surface-active agent／Alumina／Adsorption／Rinse／Ultrasonic cleaning

1 はじめに

界面活性剤は、界面（表面）の性質を変化させる物質であり、洗剤として広く用いられるほか、乳化剤、分散剤、起泡剤などとして多くの産業で使用されている¹⁾。食品産業では、食品や製造装置の洗浄・殺菌の目的で汎用されているが、界面吸着特性を有するがゆえに使用条件によっては被洗浄体の表面に残留しやすいことが指摘されている。そこで本研究では、固体表面への界面活性剤の吸着特性を調べるとともに、温水、超音波処理による濯ぎ効果を検討した。

2 実験方法

本研究では、市場での使用量の多い代表的な陰イオン界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウム(SLS, 分子量288.4, 花王(株)製)と非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレンラウリルエーテル(POELE, 分子量714, 花王(株)製)を用いた。一般に、陰イオン界面活性剤は洗浄力に富んだものが多く、SLSは乳化剤、発泡剤、シャンプー、歯磨き粉等の用途で広く用いられている。また、非イオン界面活性剤は安全性が高いことが特徴であり、POELEは台所洗剤、洗濯洗剤、乳化剤等で使用されている。製造現場でのセラミック膜の洗浄を想定し、モデル硬質表面として、 α -アルミナ微粒子(住友化学(株)製)を使用した。アルミナ微粒子の平均粒径は、 $4.6\mu\text{m}$ 、比表面積は、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ であった。

アルミナ微粒子への界面活性剤の吸着実験は、1gのアルミナ微粒子と5mlの界面活性剤溶液を25ml容のガラス製バイアル瓶に入れ、振とう保温(40°C 、2h、140rpm)することにより行った。界面活性剤の初期濃度は、低濃度から高濃度溶液での使用を考慮して、 $0.1\sim 30\text{g/L}$ の範囲で設定した。吸着後のアルミナ微粒子は、試験管ミキサーを用いて5mlの 10^{-3}M KNO_3 溶液で3回洗浄($10\text{s}\times 3$ 回)し、 40°C で16時間乾燥した。濯ぎ実験は、界面活性剤-アルミナ微粒子1gとイオン交換水(pH6)5mlを2時間振とう保温($30\sim 80^\circ\text{C}$ 、140rpm)して行った。また超音波処理(20kHz, 50W, 15~60min)は、超音波

発生装置VP-5(タイテック(株)製)にて行った。SLS及びPOELEの定量は、全有機炭素計TOC-5000A, SSM-5000(株島津製作所)を使用した。

3 結果及び考察

3.1 吸着等温線

図1にSLS及びPOELEのアルミナ微粒子への吸着等温線(40°C)を示す。SLSの吸着等温線は、平衡濃度が低い領域で急激に増加する飽和曲線を示した(飽和吸着量 $1.0\text{mg}/\text{m}^2$)。この等温線の形状は、酸化物粒子に対して一般に大きな吸着親和性を持つタンパク質($-\text{COO}^-$ が主要な吸着官能基)に見られる等温線と類似している²⁾。吸着親和性の大きさは洗浄力の強さを反映しており、SLSの硫酸基($-\text{OSO}_3^-$)が吸着官能基に寄与しているものと考えられる。一方、POELEの吸着量は溶液中の平衡濃度と相関して緩やかに増加する傾向を示し、ほぼ直線で近似できる等温線となった。これらの等温線の形状から、アルミナ表面に対するPOELEの吸着親和性は、SLSよりも小さいことがわかった。溶液中の平衡濃度 20g/L 以下の範囲では、SLS及びPOELEの吸着量はいずれも $1\text{g}/\text{m}^2$ 程度であり、タン

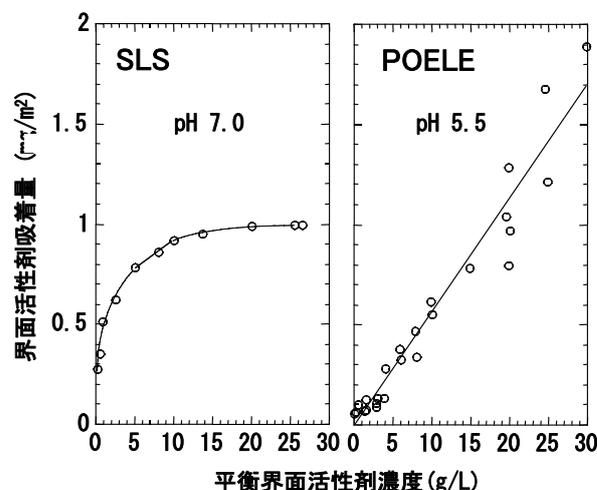


図1 界面活性剤のアルミナへの吸着等温線(40°C)

パク質のような高分子物質の吸着量(数 mg/m^2)と比較すると³⁾、量的に小さい吸着といえる。

3. 2 濯ぎ洗浄

次に、SLSまたはPOELEの初期吸着量が $1.0\text{mg}/\text{m}^2$ ($20\text{g}/\text{L}$ のSLSで吸着)と $1.3\text{mg}/\text{m}^2$ ($20\text{g}/\text{L}$ のPOELEで吸着)のアルミナ微粒子を、 $30\sim 80^\circ\text{C}$ のイオン交換水で2時間濯ぎ洗浄した。図2に、濯ぎ洗浄温度と残存率の関係を示す。イオン交換水による濯ぎ除去性は温度依存性が低く、残存率は、SLSでは 60°C 以上で最小(30%)に、POELEは 70°C 以上で最小(28%)になった。 80°C の温水で洗浄しても除去率は $70\sim 72\%$ にとどまった。以上の結果から、SLS及びPOELEの約70%は可逆吸着した分子であり、残りの約30%($0.3\sim 0.36\text{mg}/\text{m}^2$)が水洗浄では除去できない不可逆吸着をしていることがわかった。

これまでの研究で、アルミナ微粒子に単分子吸着した牛血清アルブミンやステンレス鋼粒子に吸着したオボアルブミンの場合、2時間の濯ぎ洗浄では吸着分子の脱着はまったく起こらず、吸着した分子はすべて不可逆吸着していることを報告した^{4, 5)}。これは、各々のタンパク質分子が複数のセグメントでアルミナ表面に多点吸着しているためか、配位結合等の強い結合形態をとるためではないかと考察している。アルミナ表面上におけるSLS及びPOELEの吸着形態としては、SLSの場合は硫酸基($-\text{OSO}_3^-$)単点による静電的相互作用、POELEの場合は酸化エチレン基($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$)による水素結合が考えられる。このことから、吸着平衡に達したSLS及びPOELEの吸着分子とアルミナ表面との吸着相互作用力は、タンパク質と比較すると、非常に小さいか、あるいはアルミナ表面と直接相互作用していない吸着分子が共存しているのではないかと推測された。

3. 3 超音波洗浄

最近、超音波を利用した化学反応、ソノケミストリーが話題になっており、環境に優しい技術として注目されている⁶⁾。そこで超音波処理を用いてSLSまたはPOELEが吸着したアルミナ微粒子の濯ぎ実験を行った(初期吸着量は図2と同じ)。図3に、超音波処理時間と残存率の関係を示す。60分の超音波処理後、SLSで36%、POELEで43%も残存し、水による高温濯ぎ洗浄と同程度の除去率しか得られなかった。

3. 4 濯ぎ時間の延長と吸着等温線

図1の吸着等温線は、SLSまたはPOELEが吸着平衡に達した後、試験管ミキサーを用いた短時間の洗浄($10\text{s}\times 3$ 回)の後に吸着量を測定した結果であった。すなわち、各等温線は可逆吸着分子と不可逆吸着分子の合計量を表していた。

そこで、不可逆吸着分子のみの吸着等温線を測定するため、吸着平衡後、2hの濯ぎ洗浄を行った後、吸着量を測定した。図4に、SLS及びPOELEの

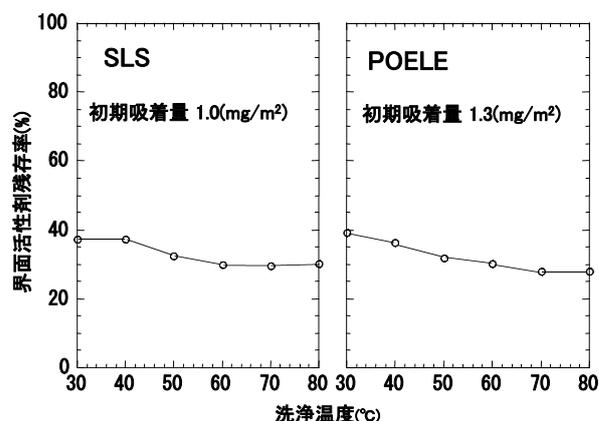


図2 イオン交換水による界面活性剤-アルミナの濯ぎ洗浄

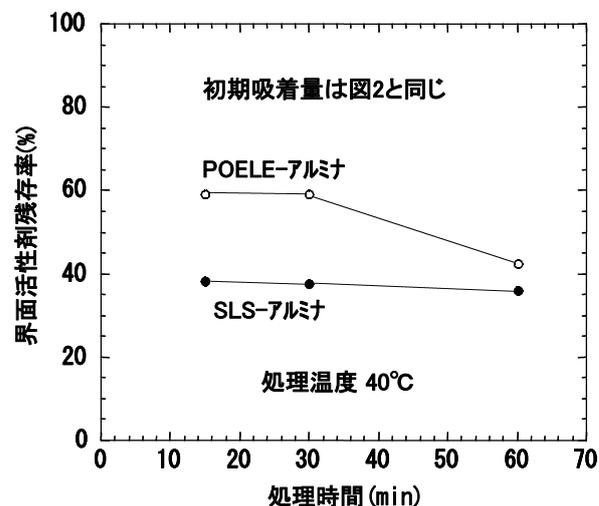


図3 超音波処理による界面活性剤-アルミナの濯ぎ洗浄

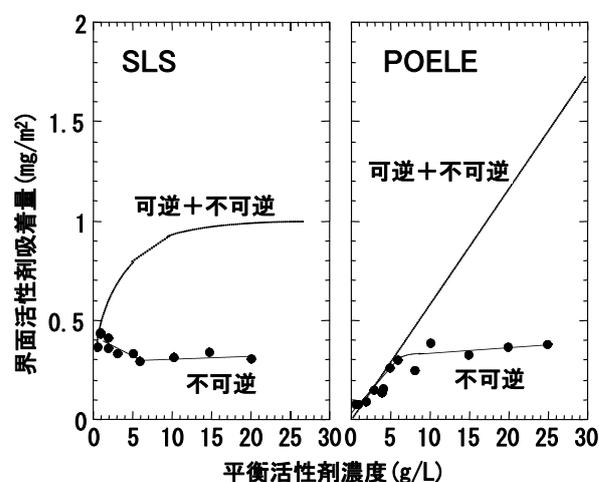


図4 界面活性剤の不可逆吸着分子のアルミナへの吸着等温線(40°C)

不可逆吸着分子の吸着等温線(40°C)を示す。比較のため、図1の吸着等温線(可逆+不可逆)も併せて示している。SLSの場合、平衡濃度が1g/Lまでの低濃度領域の不可逆吸着量は、図1のデータとほぼ一致しており、1g/L以上の濃度では吸着量は約0.3mg/m²で一定となった。POELEの場合も同様に、平衡濃度が6g/Lまでの低濃度領域では、不可逆吸着量と図1のデータはほぼ一致し、それ以上の濃度領域では約0.36mg/m²で一定となった。平衡濃度の増加とともに可逆吸着分子が増加した理由として、多層吸着の可能性が示唆される。例えば、SLSの場合、第1層目の吸着分子は親水基(-OSO₃⁻)をアルミナ表面へ向けて静電的相互作用で吸着し、疎水基を水相側に向けて吸着する。この疎水基に対してさらにもう1分子のSLSの疎水基が疎水性相互作用により吸着する。この2層目(以上)の吸着分子が可逆的な吸着形態をとるのではないかと推察される。この吸着形態に関しては、今後さらなる検討が必要であろう。

4 まとめ

陰イオン(SLS)及び非イオン界面活性剤(POELE)

は、アルミナ表面に対して可逆吸着及び不可逆吸着の形態をとることがわかった。SLS及びPOELEの不可逆吸着分子は0.3~0.36mg/m²であり、それ以外の可逆吸着分子はイオン交換水による濯ぎ洗浄や超音波洗浄により除去されることが示された。一方、この結果は濯ぎ洗浄を行っても界面活性剤が少なからず残留することを示しており、低残留処理技術の検討が必要とされる。

参考文献

- 1) 竹原淳彦: 防菌防黴, 33, 299 (2005)
- 2) S. Fukuzaki, H. Urano, K. Nagata: J. Ferment. Bioeng., 81, 163 (1996)
- 3) K. Nakanishi, T. Sakiyama, K. Imamura: J. Biosci. Bioeng., 91, 233 (2001)
- 4) H. Urano, S. Fukuzaki: J. Biosci. Bioeng., 90, 105 (2000)
- 5) 竹原淳彦, 福崎智司: 日本食品科学工学会誌, 51, 92 (2004)
- 6) 木村隆英: 化学工学, 67, 69 (2003)