



|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 塩基性色素との相互作用による陰イオン性界面活性剤の定量法に関する研究                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Author(s)    | 横山, 剛                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Citation     | 大阪大学, 1978, 博士論文                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/31985">https://hdl.handle.net/11094/31985</a>                                                                                                                                                                                                                                                         |
| rights       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">&lt;/a&gt;</a> をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|             |                                                            |
|-------------|------------------------------------------------------------|
| 氏 名 ・ (本籍)  | 横 山 剛                                                      |
| 学 位 の 種 類   | 薬 学 博 士                                                    |
| 学 位 記 番 号   | 第 4 1 2 4 号                                                |
| 学位授与の日付     | 昭 和 53 年 2 月 1 日                                           |
| 学位授与の要件     | 学位規則第 5 条第 2 項該当                                           |
| 学 位 論 文 題 目 | 塩基性色素との相互作用による陰イオン性界面活性剤の定量法<br>に関する研究                     |
| 論 文 審 査 委 員 | (主査)<br>教 授 鎌 田 皎<br>(副査)<br>教 授 上原喜八郎 教 授 近藤 雅臣 教 授 富田 研一 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 緒 言

陰イオン性界面活性剤と塩基性色素との相互作用により生成する複合体の溶媒への転溶を利用して界面活性剤を定量する方法としてEpton法がある。また塩基性色素としてmethylene blue (MB)を用いた陰イオン性界面活性剤の定量法は現在、上水試験方法、工場排水試験方法、衛生試験法注解などに収載され、実際に利用されている。しかしこれらの反応機構について良く知られていない。

そこで塩基性色素としてMB, toluidine blue (TB), 陰イオン性界面活性剤としてsodium lauryl sulfate (NaLS)を用い、その相互作用による可視部吸収スペクトルの変化および光散乱光度計による還元散乱強度の測定による還元散乱強度の測定によって、水溶液中で界面活性剤と色素の相互作用について検討した。

またacridine orange (AO) は塩基性色素であってしかも蛍光を持っているので、この色素と界面活性剤との相互作用を検討し、さらに蛍光が界面活性剤との複合体形成により消光することを利用してsodium alkylbenzene sulfonate (ABS) の新しい定量法を開発した。

実際面への応用として河川のABSを中心とする水質調査を行ない、この定量法が河川調査、飲料水検査に利用できることを実証した。

さらにAOは抗菌活性を持っているので、生物学的見地から相互作用を検討し、色素と界面活性剤の複合体形成によって抗菌力がどのような影響を受けるかを、大腸菌を用いることにより検討した。その結果複合体形成による抗菌力阻害が認められ、また界面活性剤の炭素数によって差があることがわかった。

## 本 論

### 第一章 陰イオン性界面活性剤と塩基性色素との相互作用による可視部吸収スペクトルの変化

陰イオン性界面活性剤の定量法として広く実用されているMB法の基礎はEpton法である。この方法はイオン性界面活性剤の水溶液に反対荷電の色素溶液を加え、水に難溶でしかもクロロホルムに可溶の複合体を生ぜしめる。このクロロホルム溶液を反対荷電のイオン性界面活性剤を滴定液として、色素を再び水相に離脱移行せしめる点を終末点とする方法である。しかしこの場合界面活性剤と色素の複合体形成機構は良く知られていない。

そこで界面活性剤としてNaLS、色素としてMBおよびTBを用いて可視部吸収スペクトルおよび光散乱光度計による還元散乱強度を測定し、水溶液中での界面活性剤と色素との相互作用について検討した。

Fig. 1 に示すように色素濃度を一定にして共存する界面活性剤濃度を増加させると可視部吸収スペクトルは短波長側にシフトするが、界面活性剤のある濃度限界以上ではスペクトルが再び長波長側に逆行することが認められた。

また還元散乱強度 $R_{90}$ 値と界面活性剤濃度との関係から可視部吸収スペクトルにおける短波長側へのシフトは界面活性剤と色素の複合体の集合体を生ずるためであり、さらに高濃度の活性剤添加によるスペクトルの逆行現象は、その集合体がさらに再分散されたためであると推定される結果を得た。

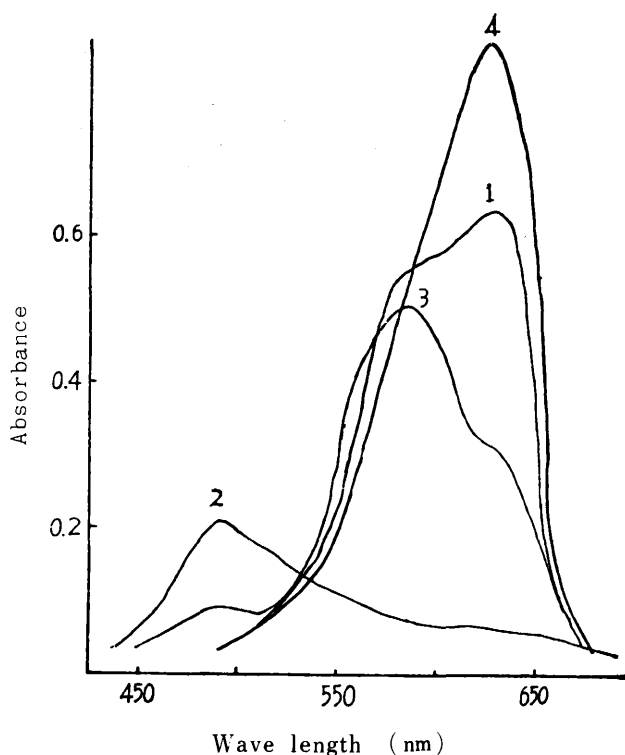


Fig. 1 Changes in the Absorption Spectrum of  $2 \times 10^{-5}$  M Solution of TB with NaLS: 1. NaLS (none), 2. NaLS ( $3 \times 10^{-3}$  M), 3. NaLS ( $5 \times 10^{-3}$  M), 4. NaLS ( $1 \times 10^{-2}$  M)

## 第二章 Acridine Orangeを用いた Sodium Alkylbenzene Sulfonateの定量法

MBやTBと同様に塩基性色素であるAOを用いて吸収スペクトル、蛍光スペクトルを調べ界面活性剤との相互作用について検討し、蛍光強度の消光によるABSの定量について検討した。

一般にABSなどの陰イオン性界面活性剤の定量法としては、実用的には比色法が採用されている。なかでもMBを用いる方法が繁用されている。しかしMB比色法は実用上精度の面あるいは操作の面などで必ずしも十分とはいえない点がある。

そこで精度の向上、実用上のより簡便化を目的としてAOによる蛍光分析法についていくつかの条件すなわち(1)pHの影響、(2)反応温度、(3)AOの最適濃度およびその定量範囲、(4)非イオン性界面活性剤の影響などについて検討し、ほぼ満足すべき定量法を開発した。(試験法) 試料およびABS溶液それぞれ20mℓを褐色共栓試験管にとり、それぞれの試験管にAO溶液2mℓ加え10°で90秒間攪拌し、同温度で45分間静置する。水20mℓを使用して同様の操作をし、空試験溶液とする。励起波長490nm、蛍光波長525nmで空試験溶液の蛍光強度を100%として試料およびABS溶液の蛍光強度FおよびFstを測定する。

ABS濃度に対して $100 - F_{st}$ をプロットして検量線を作成し、試料について $100 - F$ を求めて検量線より濃度を求める。

## 第三章 Acridine Orangeを用いた Sodium Alkylbenzene Sulfonate定量法の河川実態調査への応用

AOによるABSの定量法の実験面での応用を目的として和歌山県下の主要な河川である紀の川についてABS汚染調査を行ない現在ABSの厚生省制定の試験法であるMB法との定量結果、変動係数について比較検討し、河川調査や上水の水質試験に実用化し得ることを確かめた。

## 第四章 大腸菌に対する Acridine Orangeの抗菌力におよぼす界面活性剤の影響

アクリジン系医薬品としてアクリノールに代表されるアミノアクリジン誘導体はもともと古くから知られている抗菌性治療薬の一つである。そこで同じアクリジン系の染料であるAOの大腸菌に対する抗菌力について、陰イオン性界面活性剤を加えた場合、AOとの複合体形成がどのような影響をおよぼすかについて検討した。その結果一定濃度のAOの大腸菌に対する抗菌活性に対して界面活性剤濃度が低濃度では影響はないが、ある濃度以上になると抗菌活性の抑制が認められた。また界面活性剤の炭素数が小さい程AOの抗菌活性への影響が弱いことがわかった。

### 結 論

塩基性色素としてmethylene blue, toluidineそしてacridine orange、陰イオン性界面活性剤としてsodium lauryl sulfateその他を用いて塩基性色素と陰イオン性界面活性剤との相互作用について研究し、次のことが明らかとなった。

(1) 色素と界面活性剤の系における可視部吸収スペクトルの変化は、界面活性剤と色素の複合体の集合体がさらに過剰の界面活性剤で再分散されることが明らかとなった。

(2) 蛍光をもった色素acridine orangeと陰イオン性界面活性剤とが複合体形成によって蛍光が消滅することを利用してsodium alkylbenzene sulfonateの新しい蛍光定量法を開発した。

(3) Acridine orange定量法とmethylene blue定量法を比較検討して、acridine orange法が感度、変動係数において優れていることがわかった。

(4) Acridine orange蛍光定量法を用いて実際の河川のsodium alkylbenzene sulfonate調査を行ない実用化し得ることが明らかとなった。

(5) 大腸菌に対するacridine orangeの抗菌力は陰イオン性界面活性剤を加えることによる複合体形成によって阻害され、界面活性剤の炭素数が小さい程、影響力が弱いことは明らかとなった。

### 論文の審査結果の要旨

イオン性界面活性剤と色素との相互作用を利用してイオン性界面活性剤を定量する方法にEpton法がある。この方法は水質試験法で採用され実用されているが、改良の余地があり、その相互作用の機構については良く知られていない。本研究は相互作用を光学的方法により検討した。また蛍光を有する色素アクリジン・オレンジと陰イオン性界面活性剤との相互作用により見られる消光現象を利用して界面活性剤の微量定量法を確立した。この方法は河川水および生活水の水質試験に利用できることを実証している。本研究は薬学領域における研究として価値あるものであることを認める。