

ガゴメ昆布の粘性多糖類を用いた 曇り止め剤の特性

青木 央 布村重樹*

Anti-fog materials made from Gagome Kombu polysaccharides

Hiroshi Aoki and Shigeki Nunomura*

要 旨

ガゴメ昆布（トロロコンブ属）に含有する粘性多糖類を用いた曇り止め剤を開発した。この曇り止め剤は、ガラス表面に塗布すると、水の接触角を低減して水膜を形成し、良好な視界を確保した。界面活性剤を用いない曇り止め剤なので、眼刺激性が無く、さらに曇り止め効果の持続性も、格段に優れていた。

1. はじめに

日常生活における「曇り」は、水滴が表面に付着して微小のレンズとなり、透過する光を散乱させるために起こる現象である。例えば、結露により窓ガラスに水滴が付くとガラス越しの風景などが見えなくなる現象が起きる。曇りは、視界不良という不便さや、時と場合によっては危険性をはらむ場合があるので、解消されるべき課題としてさまざまな工夫がされてきた。一般的に考えられる曇りを解消する方法には4つある。¹⁾²⁾

1. 水の接触角を低下させる。
2. 水の吸収によって水滴をつくらせない。
3. 水の接触角を高め、撥水性とする。
4. 水蒸気の凝集を熱、乾燥などの物理化学的な条件で除去する。

本稿では特に、スイミングやダイビングにおけるゴーグルの曇りの解消ということに着眼して、研究開発をおこなった。従来、この用途に提供される塗布型の曇り止め剤は、界面活性剤がすべてである。界面活性剤は、水の接触角を低下させるので、すなわち、水の表面張力を低下させると等しい効果により、微小水滴の発生を防ぐ。この界

面活性剤型の防曇剤は、安価で手軽である一方で、飽和限界が低く、過剰の水に接すると流れ出して、防曇効果を失うとともに、水泳用であれば、特に眼を刺激するという不具合を生じる。

水中ゴーグルの場合は、ワイパーによる機械的な曇り止め対策や熱線の内蔵するなどの電気的な防曇対策が取り難いので、基材表面の改良と塗布剤の組み合わせによる化学的な方法に限られてくる。

また、実際の競泳用ゴーグルは、ポリカーボネートなどの材料で製造され、多くは水膜曇り止め効果を持つように表面処理がなされて市販されている。一方、スキューバダイビング用ゴーグルは強化ガラス製であり、なにも防曇処理はされていない。ダイバーは防曇対策としてマスククリアという方法で視界を確保するか、唾液やタバコなどを塗布することで防曇効果を得るか、界面活性剤型の防曇剤を利用している。

その他には、海女が海藻を利用して曇り止めにするという例が知られていた。本研究では、これをヒントに海藻の成分を再構成することで、同等の効果がある曇り止め剤の開発を行ったものであ

*株式会社ノース技研（函館市）

る。

函館沿岸で採取されるガゴメは、トロロコンブ属に分類される大型の褐藻類である。このガゴメには、フコイダンと呼ばれる多糖類が、乾燥物にたいして4~5%程度含有している。フコイダンはその化学構造上の特徴から、海藻類の持つ機能性を担う成分として注目されていた³⁾。

フコイダンは、フコースという単糖を主成分にもつ多糖類の総称で、硫酸化された化学構造上の特徴がある。硫酸基は、とくに強い極性をもつので、水膜の形成に有利であると判断された。

昆布の成分に関しては、一般成分が「五訂日本食品標準成分表」に公表されている。それとは他の成分として、工業技術センターでは、1988年6月採取の乾燥ガゴメ100gに有機酸として、乳酸43mg、酢酸34mg、酒石酸10mg、リンゴ酸34mg、クエン酸43mg、コハク酸12mgが含まれていることを、全自動型カルボン酸分析計（東京理化器械S-14型）で分析していた。（未発表）

本研究開発では、多糖類、蛋白質、ミネラル、有機酸という昆布の成分を再構成するという発想に基づいて研究開発をおこなったところ、常に湿潤状態に放置されるような環境下において、十分な性能を発揮する水膜曇り止め剤が開発されることの知見を得たので報告する。



写真1 曇り止め性能試験での塗布作業

試験液の塗布は滅菌ガーゼを利用する。手袋の着用、複数枚のライドガラスの均一な洗浄は、組織切片作成ツールを利用する。

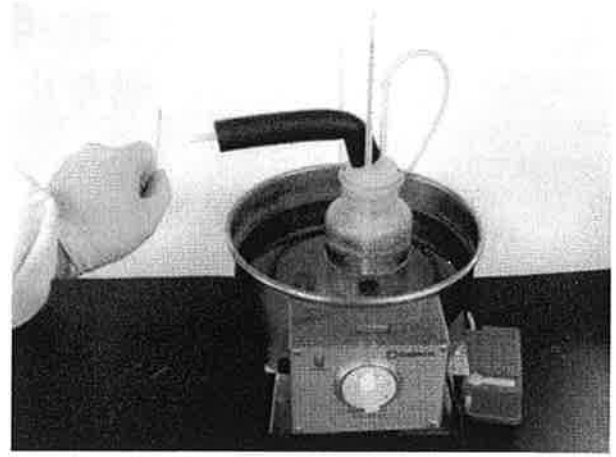


写真2 蒸気吹き付け装置

温水バス（70℃）に、温度計と観賞魚用のエアーポンプを用いて蒸気をガラス面に吹きつける。送気管はガラスで、断熱チューブで保護する。簡単であるが、安定した性能を示す。

2. 実験方法

2.1 曇り止め剤の調整

ガゴメの粉末1重量単位に対して、攪拌に十分な10~30倍重量単位の熱水を加えて、数分間、熱水中にコンブの粘性多糖類を含むエキス成分を抽出した。固液分離後、上澄み液の2倍容量単位のエタノール（99%）を添加し、粘性多糖類を不溶固形分として回収し、凍結乾燥した。

ガゴメから抽出した粘性多糖類の粉末53mgを溶解し5mlとした溶液と、21mg B S A（仔牛血清アルブミン SIGMA A7888 RIA Grade Fraction V）、12mgプロピオン酸ナトリウム（Wako）、44mg塩化カルシウム2水和物を含む混合溶液5mlを混合して合計10mlとし、遠心分離法により得られた上清を曇り止め剤として試験した。性能比較のため、適宜、添加成分を含まない溶液も調製した。

2.2 曇り止め剤の性能試験方法

上記で調整した曇り止め剤を、清浄なライドガラスに、ガーゼで塗布し（写真1）、軽く余剰分を洗い流し、JISに記載されている水蒸気発生装置に倣い、70℃の蒸気を吹き付ける（写真2）ことで、曇り止めの効果を確認した。⁴⁾ 清浄なライドガラスとは、JISK3370に適合する洗浄剤でガラス表面を洗い、塗布試験前のガラス表面に水膜を形成しないことを確認したライドガラス

である。

曇り止め剤の効果は、日本工業規格JISK2399:2001に準拠して「10%の水膜の切れる面積」を目視で判定した。

2リットルビーカーにイオン交換水を満たし、曇り具合の判定の度にスライドガラスを水中で揺らしてすすぎ、再び蒸気を吹き付けるといった方法を繰り返した。これを「一回の洗い流し」として通過回数1を勘定し、試験成績にした。

2.3水の接触角

曇り止め剤が塗布されたガラス表面の水の接触角を接触角計 (Drop Master DM300、協和界面科学(株)) で測定した。

2.4曇り止め剤の眼刺激性試験

健康なウサギ(雄)の片眼に、0.1mlを点眼し、もう一方の片眼と比較する。Draizeの基準 (1959) により判定した。

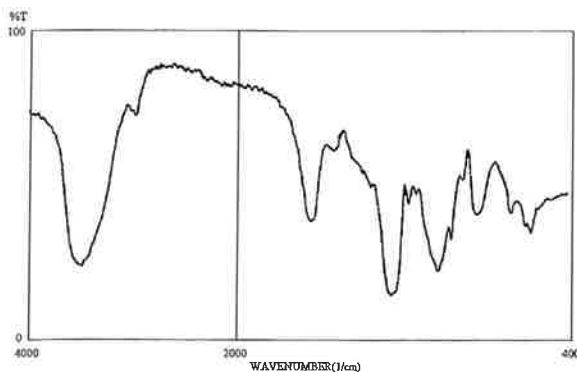


図1 ガゴメ粘性多糖類の赤外分光スペクトル例
試料1.6mg/200mgKBr錠。主な吸収スペクトルは、左から3500,1640,1250,1040,815,690,590cm⁻¹の近傍にある。

3.結果

3.1曇り止め剤の調整

図1に本法で得られるガゴメ粘性多糖類の赤外分光スペクトルの例を示した。この図は、凍結乾燥品1.6mgを200mgのKBrで錠剤成形し、波数(横軸)に対する透過率(%T)(縦軸)を測定した。

主な吸収スペクトルは、左から3500、1640、1250、1040、815、690、590cm⁻¹の近傍にある。

3.2曇り止め剤の性能試験結果

前記2.1の4成分の曇り止めを塗布したスライドガラスは洗い流し試験を100回以上通過する付着性能が確認された。比較した市販品は、2から5回であった。なお、ガゴメの粘性多糖類のみでも9から11回の市販品よりやや良好な性能をしめした。本剤からプロピオン酸を欠く場合は、40回以上の性能が得られるが、塗布境界の鋭さに劣ると判定された。また、塩化カルシウムを欠く場合は、5から7回となり極端な性能の低下が認められた。(表1)

3.3水の接触角

曇り止め剤を塗布した表面の水の接触角は、7.7~12.3度という値を得ることができた。このとき、比較した界面活性剤の市販品は14.7~19.6度であったため、超親水性作用に近い効果があることを確認できた。

3.4曇り止め剤の眼刺激性試験

点眼後、1h、24h、48h、72h後の経過観察の結果、全ての被検動物の角膜、虹彩、結膜に異常は認められなかった。眼刺激性の判定は最大合計110点のうち0点(MMTS)であり、無刺激性であると判定された。この試験は、時期を変えて Biototech Co.,Ltd (韓国) と (財) 日本食品分析センター (多摩研究所) の2社で実施してもらい、結果は同一であった。

表1 曇り止め剤の性能比較

ガゴメ多糖類	BSA	プロピオン酸Na	塩化カルシウム	通過回数(回)
○	○	○	○	100以上
○	×	×	×	9~11
×	○	○	○	1~15
○	○	×	○	40以上
×	○	×	○	1~3
○	○	○	×	5~7

比較した界面活性剤の市販品は、通過回数が2から5回である。有機酸の一種プロピオン酸Naの添加が効果を高めた。×は成分を添加しない場合の例。

4. 考 察

曇り止め剤は、4成分が組み合わさることにより高いレベルで性能が発揮される。本稿では、省略するが、BSAの代わりに卵アルブミンや、ソルビン酸塩、マグネシウムなども代替できる成分になることが、判っている。⁵⁾ 有機酸の添加に関しては、天然成分の保存性の向上という目的の達成のため、食品添加物指定品目の中から選択することとした。その結果、未使用の曇り止め剤は、室温で2年以上を経ても安定した性能を発揮する。アルギン酸Caの沈殿物が底部に生じることがあるが、性能に影響はない。この沈殿物の発生を低減するために、粘性多糖類の抽出時、塩化カルシウムを熱水に加えておくことができる。

息を吹きかけるなどによって表面に水滴が付き均一な曇りができる材料には、水滴が付着できることの保証を意味する。本剤は水と極めて高い親水性をもつので、水滴が付着できる状態の表面には、極めて良好な塗布ができることと同義であるから、間違いなく水膜を形成し、曇り止めの効果を発揮する。

一方、撥水性を有するような表面や特に皮脂などの油分により汚れがある場合は、水膜の形成を阻害するので、効果が落ちる。

界面活性剤型の曇り止め剤の弱点は、常に水分に暴露されるような環境においては、水とともに流れ出して、効果は薄れ易いということにある。本剤は、粘性多糖類の保水性の限界が高いことにより流れ出ることがなく、耐水性の限界性能が高い特徴がある。

本研究での曇り止めの効果の判定は、目視のため、主観が入る要素が排除できない。しかし、従来の市販品との差が明快であるので、十分客観的な評価であると判断できる。ただし、今後、100回オーバーでの性能を追求する処方改良を行う場合は、評価系の自動化などが、労務や能率の関係もあって必要になるだろう。

モニター試験において、効果がないとするダイバーのゴーグルを買い取り、分析したところ、ガラスやけという現象を起こして、表面の金属イオンが交換していることがわかった。⁶⁾ この結果が示唆するところは、使用経歴により塗布性能が変わるケースがあるということだ。

本剤は、市販に向けての取り組みを行っており、

商標「昆布のくもりどめ」として製品化の研究が進んでいる。

このような特性を持つ本剤は、大きな産業上の展開領域がある。たとえば、自動車や船舶のワイパーのないサイドミラー、側方ウインドウガラス。旅館、温泉の鏡、放送カメラなど機材用の保護版の曇り防止。食品分野での展示ケースの曇り防止。また、医療現場での歯科用鏡、内視鏡用の曇り止め効果のある洗浄液などの多方面への応用が想定される。今後の発展を多いに期待したい。

謝 辞

本稿の一部の試験にあたり、北海道立工業試験場（現：地方独立行政法人北海道立総合研究機構）にて、協力をいただきましたことを、この場にて感謝申し上げます。また、研究開発にあたり、函館市、北海道経済産業局、文部科学省より、研究開発資金の支援を受けています。

参考文献

- 1) 住宏夫：防曇性塗膜，塗装と塗料No.345, 43-47(1981)
- 2) 山崎誠司：最近の機能性板ガラス 防曇ガラス，セラミックス 42巻9号,659-661(2007)
- 3) 青木央：コンブの健康機能成分—アルギン酸とフコイダン，日本味と匂学会誌，14巻、2号，145-152(2007)
- 4) 日本工業標準調査会：自動車用くもり止め剤，日本工業規格K2399,日本規格協会（2001）
- 5) 石原健,橋本真一,布村重樹,安保昌幸,青木央,高村巧,宮崎俊一：特許広報 第4469819号(2010)
- 6) 稲野浩行,青木央：XPSによるガラス表面汚れ成分の分析,北海道立工業試験場報告,No.308,131-135(2009)