

## 硬度成分が洗浄に与える影響

### Effect of Water Hardness on Laundering

戸川暖子, 駒城素子

Atsuko TOGAWA, Motoko KOMAKI

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

#### 1. はじめに

洗濯用水中の硬度成分 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 等) は, アニオン界面活性剤と結合して水に難溶性の塩を生成し洗浄性を低下させることが指摘されてきた. そのため, こういった  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  を不要なものとしてキレート封鎖するか  $\text{Na}^+$  と交換できることが洗浄補助剤 (ビルダー) の役目の一つとされている.

ところが, 当研究室ではこれまで, 綿, ポリエステル布上の飽和脂肪酸の除去に対する  $\text{Ca}^{2+}$  の寄与について, 脂肪酸の鎖長依存性および  $\text{C}_{16}$  脂肪酸 (パルミチン酸) に対する正の効果を報告してきた<sup>1) 2)</sup>.

そこで本稿は, 硬度成分存在下における油脂汚れの洗浄性について, これまで行われてきた研究を紹介する.

#### 2. 硬度成分の洗浄性

荒井, 刈米らは, トリポリリン酸ナトリウム (STPP) を添加して水の硬度を変化させた 0.1% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (Na-DBS) 水溶液により, 牛脂とパラフィンで汚染した人工汚染布を洗浄した. その結果, 水の硬度 ( $\text{Ca}^{2+}$  を使用) と洗浄効率は, STPP の添加量の有無・増減にかかわらず, すべての曲線において, 特定の硬度で極大の洗浄率を示した. また, STPP 無添加の系では硬度の増大とともに DBS のカルシウム塩 (Ca-DBS) が生成しているはずである. この本来水に溶けにくい Ca-DBS が, 最大洗浄効率を示す硬度まで, かえって洗浄力を増大させている. それ以上の Ca-DBS の生成は次第に洗浄効率を低下させる. この現象について荒井らは, 水に溶けやすい Na-DBS と溶けにくい Ca-DBS の混合比が繊維や油性汚れに吸着しやすい親水性-親油性バランス (HLB) になる領域があるからである, としている<sup>3) 4)</sup>.

矢部, 渡辺らは洗浄への海水利用の効果を見るため, 海水中の塩成分をビルダーとみだてて洗浄実験を行った. 海水は,  $\text{Mg}^{2+}$  (0.114%)  $\text{Ca}^{2+}$  (0.039%) を多量に含み, 320° DH (= 5712ppm) という著しい硬水である. 渡辺らは実際の海水を洗浄溶液として利用した洗浄実験の他に, 硬度成分の効果を知るため,  $\text{Ca}^{2+}$  を高硬度で配合した溶液での洗浄実験も行った. その結果を Fig.1 に示す. ここでは, 荒井らと同じ汚染成分の人工汚染布を, ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液 0.05%, 0.1% で洗浄している. 硬度 50° DH (= 892.5ppm) 以上で洗浄力の増加が見られ, それ以降もその効果を保っている. しかし, 界面活性剤を SDS から Na-LAS に変えた同様の実験では, 全く逆の挙動を示した<sup>5)</sup>.

佐藤, 奥山らは, 油脂汚れと STPP の関係を探る上で, 脂肪酸汚れのモデルとしてステアリン酸汚染布を用い, 水の硬度を変化させたドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液に STPP の添加量を変えて洗浄を行った. その結果, STPP の添加量が 0 のときでは, 硬度が 50ppm < 0ppm < 100ppm の順で高い洗浄効率を得ている<sup>6)</sup>. しかしこれらはいずれも洗浄効率が 15~25% の間の挙動であり, 硬度成分が洗浄性に関与したとは考えにくい.

岡田, 皆川らは, 油脂汚染布を石けんで洗浄した後の黄変について探る上で, 脂肪酸の種類と硬度成分の洗浄におよぼす影響について調べている. オレイン酸汚染布を水の硬度を変化させた水溶液で 3 種の界面活性剤 (濃度 0.05%) を個別に用いて洗浄した結果を Fig.2 に示す.  $\alpha$ -オレフィルスルホン酸ナトリウム (AOS), SDS では, 硬度増加に伴う洗浄効率の低下は認められないが, LAS では硬度が高

くなると洗浄効率がやや低下する。SDS では硬度が 100ppm (=5.6° DH) のとき洗浄効率が極大値を示している。また、パルミチン酸汚染布では、洗剤濃度が 0% (硬水のみ) からオレイン酸石けん 0.05% までは硬度が増加すると洗浄効率も上昇する挙動が観察されている (Fig.3)。この傾向はオレイン酸の場合も同様である。これについて岡田らは、洗浄されずに布に残留している脂肪酸がカルシウムイオンと結合して、布上で脂肪酸カルシウムを生成したが、定量の段階で溶媒に抽出されなかったため見かけの洗浄率として高く現れたのではないかとしている<sup>7)</sup>。この脂肪酸に対する洗浄性の傾向は、当研究室の結果<sup>2)</sup>とも良く一致している。一方、布上に生成する脂肪酸カルシウムについては、脂肪酸の全量の 3% 未満である<sup>2)</sup>ことを当研究室では確認しているので、得られた洗浄効率が見かけの値であるとは言えないであろう。

では、なぜカルシウムイオンが存在する系では脂肪酸の除去率が高まるのであろうか？

2. 硬度成分の物性測定

渡辺、矢部らは海水を利用した SDS での洗浄において、Na-DS が海水中の Ca<sup>2+</sup>や Mg<sup>2+</sup>とイオン交換して一部がその金属塩を形成し、Na-DS との混合系として洗浄に寄与すると考えた。そこで、Mg(DS)<sub>2</sub> や Ca(DS)<sub>2</sub> の表面張力測定および洗浄実験を行った。その結果を Fig.4 ~5 に示す。表面張力は Na-DS > Mg(DS)<sub>2</sub> > Ca(DS)<sub>2</sub> の順に低下し、洗浄率は Ca(DS)<sub>2</sub> ≈ Mg(DS)<sub>2</sub> > Na-DS であり、洗浄効率の高いほど、表面張力が低下した。以上の結果から、Mg(DS)<sub>2</sub>, Ca(DS)<sub>2</sub> は cmc および最大の洗浄効率を示す濃度を低下させ、総合的に洗浄に寄与すると考えられる<sup>8)</sup>。

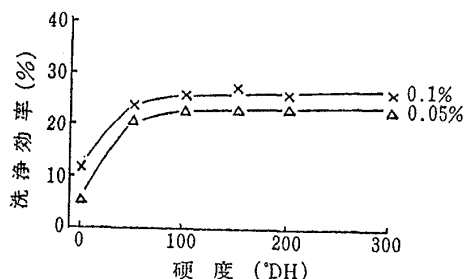


Fig.1. Effect of Water Hardness (CaCl<sub>2</sub>) on Washing

<引用文献>

- 1) 今井景子, お茶の水女子大学卒業論文 (2000)
- 2) 江河明日香, お茶の水女子大学修士論文 (2001)
- 3) H.Arai, J. Amer. Oil Chem. Soc., 43, 312 (1966)
- 4) H.Arai, I.Maruta, T.Kariyone, ibid, 43, 315 (1966)
- 5) 渡辺紀子, 矢部章彦, 家政誌, 27, 376, (1976)
- 6) 佐藤昌子, 奥山春彦, 家政誌, 27, 345, (1976)
- 7) 岡田仲子, 皆川基, 家政誌, 35, 322 (1984)
- 8) 渡辺紀子, 矢部章彦, 家政誌, 29, 369, (1978)

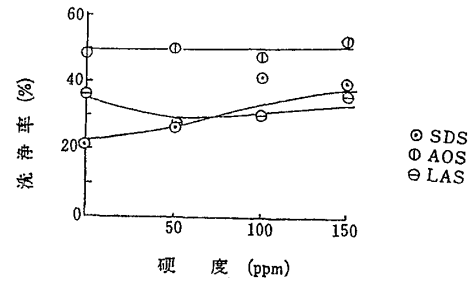


Fig.2 Effect of Water Hardness on Washed oleic acid (surfactant concentration 0.05%, Washing Temperature 40°C,)

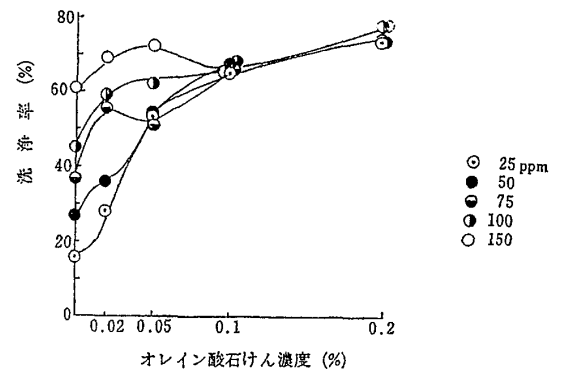


Fig.3. Effect of Water Hardness and concentration of Oleic acid Soap on Washed Palmitic acids

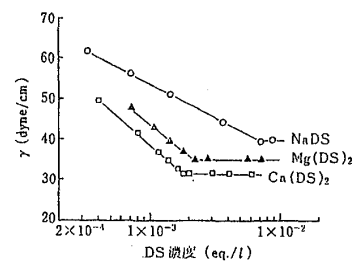


Fig.4. Exchange of Surface Tension on concentration of Various Surfactants

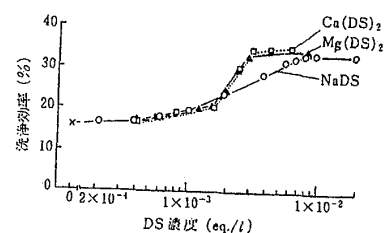


Fig.5. Washing Effect on concentration of Various Surfactants