

脂肪酸の洗浄におけるカルシウムイオンの効果

Effect of Calcium Ion on Detergency of Fatty Acids

お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻

0040410 江河 明日香, Asuka Egawa

1. 目的

一般に、洗濯用水中の硬度成分 (Ca^{2+} , Mg^{2+} etc.) は、アニオン界面活性剤と結合して水不溶性となり洗浄性を低下させるため不要なものとしてされている。

しかし、当研究室ではこれまで、綿布に吸付着した油脂 (パルミチン酸) をドデシル硫酸ナトリウム (SDS) で洗浄する場合、硬度 10° DH までは Ca^{2+} の存在が正の効果をもたらすことが明らかになっている。

本研究では、繊維基質をポリエステルにし、脂肪酸の鎖長、洗浄条件 (温度, pH) を変えて実験を行い、 Ca^{2+} が洗浄に正の寄与をする条件を探り、さらに、洗濯水の物性から、基質からの油脂の除去率に影響を与える要因を探った。

2. 実験

2-1 試料

油性汚れモデル: ミリスチン酸 (97%, MA と略称), パルミチン酸 (95%, PA と略称), ステアリン酸 (95%, SA と略称) (以上, 東京化成工業株式会社)

界面活性剤: SDS (関東化学株式会社試薬一級)

2-2 実験方法

2-2-1 汚染布作製

汚染基質: 精練済みポリエステルモスリン布 (0.5g/枚)

汚染方法: 脂肪酸/メタノール溶液 7.5mg/ml を 1ml 滴下 (1.5% o.w.f.) し、熱処理とエージング (NH_4NO_3 デシケーター中, 10日間) を行った。

2-2-2 洗浄実験

洗浄方法: 汚染布; 1枚 (0.5g) 用水の硬度; $0\sim 20^\circ$ DH

界面活性剤および濃度; SDS 0, 0.04, 0.1%

浴比; 1:150 洗浄時間; 30分, 120cpm

洗浄試験機; 恒温振とう機 (大洋科学工業)

実験1 脂肪酸の炭素鎖長, 洗浄温度の変化

脂肪酸: MA, PA, SA 洗浄温度: 20, 40, 60°C

硬度の調整: CaCl_2 水溶液 (pH6)

実験2 洗浴の pH の変化

脂肪酸: PA pH: 2, 6, 10 洗浄温度: 20°C

pH調整 pH2; CaCO_3 水溶液 pH6; CaCl_2 水溶液

pH10; CaCl_2 水溶液に 6mol/l KOH を加えて調整。

2-2-3 洗浄後の残留脂肪酸の抽出

洗浄後のポリエステル布に残留した脂肪酸を、マイクロソックスレー抽出器によりメタノールで4時間30分抽出した。

2-2-4 ガスクロマトグラフィー(GC)による定量分析

脂肪酸を三フッ化ホウ素メタノール法によりメチルエステル化し、内部標準法で定量分析した。装置は、キャピラリーガスクロマトグラフ GC-18A (島津製作所), カラムは J&W DB-17 ミドルポアカラムを用いた。分析条件は以下の通りである。

<GC 分析条件>

カラム温度: 170°C (2min)- 240°C (5min) $10^\circ\text{C}/\text{min}$

注入口, 検出器温度: 270°C キャリアガス: He

試料注入量: 2 μl splitless 法

2-2-5 油脂除去率の算出

$$\text{除去率}(\%) = \frac{\text{脱落脂肪酸量}(\text{mg})}{\text{ブランクの残留脂肪酸}(\text{mg})} \times 100$$

$$\text{脱落脂肪酸量} = \text{ブランクの残留脂肪酸量} - \text{洗浄布の残留脂肪酸}$$

$$\text{ブランクの残留脂肪酸} = \text{未洗浄布での残留脂肪酸}$$

2-3 物性

Ca^{2+} , SDS を含む系の溶液物性として導電率を、また、脂肪酸が加わった系として起泡力を測定し、SDS, Ca^{2+} , PA の溶液中での状態を調べた。

2-3-1 導電率

硬度: $0\sim 20^\circ$ DH (CaCl_2 水溶液により調整, pH6)

SDS 濃度: 0, 0.04, 0.1%

2-3-2 起泡力および泡安定度

目盛り付き試験管 40ml に下記条件の洗浄溶液を 10ml, PA 汚染布を 0.07g (洗浄実験と同浴比) 入れて、30秒振って泡立てた。直後の泡の高さ(H_0)と室温で5分経過後の高さ(H_5)を測定し、その比から泡安定度(H_0/H_5)を求めた。

硬度: $0\sim 20^\circ$ DH (CaCl_2 水溶液により調整, pH6)

SDS 濃度: 0.04, 0.1%

3. 結果及び考察

3-1 脂肪酸の炭素鎖長が除去率に与える影響

Fig.1 は、 10° DH での脂肪酸の炭素鎖長とその除去率である。PA (C_{16}) では、いずれの SDS 濃度でも Ca^{2+} が正の効果をもたらす。一方、MA (C_{14}), SA (C_{18}) の場合、SDS 濃度 0.04% 以下では Ca^{2+} の影響が負にあらわれる。

3-2 パルミチン酸除去におよぼす因子

Ca²⁺ Fig.2 に PA 汚染布の洗浄実験 (20°C) の結果を示す。綿布では、10° DH で極大を示すのに対して、ポリエステル布ではいずれの SDS 濃度でも、実験した 20° DH まで除去率が増加した。

温度 Fig.3 に 20~60°C で洗浄した時の PA の除去率を示す。mp.に近い 60°C (mp.=63°C) で除去率が高くなる。0% SDS, 60°C の条件を除いて、Ca²⁺ は正の効果を示しており、特に、Ca²⁺ 10° DH, SDS 有では除去率が高い。

pH pH10 では、硬度 0° DH で高い除去率を示した (Fig.4)。これは、アルカリ (KOH) によって脂肪酸が解離し、パルミチン酸カリウムとなったためである。ここに Ca²⁺ が存在すると、除去率は低下する。一方、弱酸性および酸性では Ca²⁺ は正の効果を示す。この現象は、SDS の有無に関係しない。

3.3 導電率

SDS 濃度 0.04% 水溶液の導電率は、10° DH までは 0% と同様 Ca²⁺ 濃度に比例している (Fig.5)。このことから、SDS, Ca²⁺ どちらも解離状態は変わらないことが分かる。一方、SDS 濃度 0.04% の 15° DH 以上および SDS 濃度 0.1% では導電率の増加が抑えられ、白濁も生じたことから、Ca (DS)₂ が生成したと考えられる。

3.4 泡

Table.1 に SDS 濃度 0.1% での起泡力 (H₀) と泡安定度 (H₅) と示す。PA 汚染布の有無に関わらず、Ca²⁺ を添加すると起泡力は低下する。しかし、泡安定度は、PA 汚染布が存在すると、H₀/H₅=1 に近付き、Ca²⁺, PA が安定度に効果的であることがわかった。これは、パルミチン酸カルシウムが SDS と安定な混合膜を形成していると考えられる²⁾。

4. 結論

ポリエステル布に付着したパルミチン酸の除去には、SDS の有無に関わらずカルシウムイオンが正の効果をもたらす。さらに洗浄温度が相乗効果をもたらす。カルシウムイオン/パルミチン酸、カルシウムイオン/パルミチン酸/SDS の相互作用が関連すると考えられる。

<引用文献>

- 1) 小林庸子 お茶の水女子大学卒業論文 (1986)
- 2) ミルトン J.ローゼン, 界面活性剤と界面現象, フレグランスジャーナル社 (1995)

<発表状況>

- 1) 生活工学研究 2(2), 44-47(2000)
- 2) 生活工学研究 3(1), 106-109(2001)
- 3) 生活工学研究 3(2), 170-171(2001)
- 4) 繊維学会予稿集 2001, 56(1),342(2001)

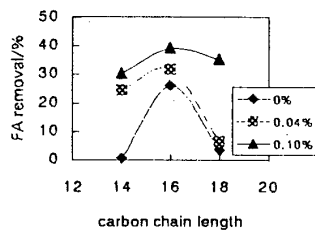


Fig.1 Fatty acids removal as a function of its carbon chain length in the presence of 10° DH Ca²⁺

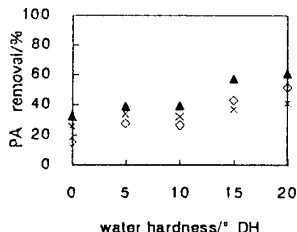


Fig.2 Removal of PA on polyester fabric as a function of water hardness; washing temp.20°C SDS conc.:◇:0%,×:0.04%,▲:0.1%

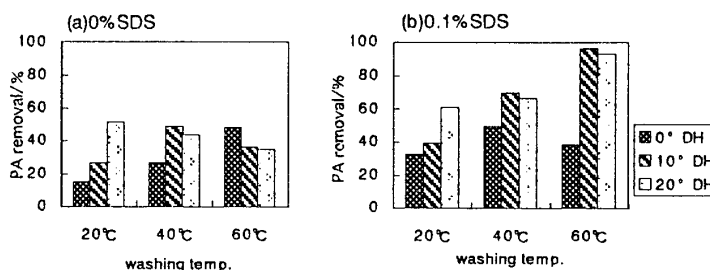


Fig.3 Effect of temperature on removal of PA on polyester fabric; SDS conc. (a) 0%,(b)0.1%

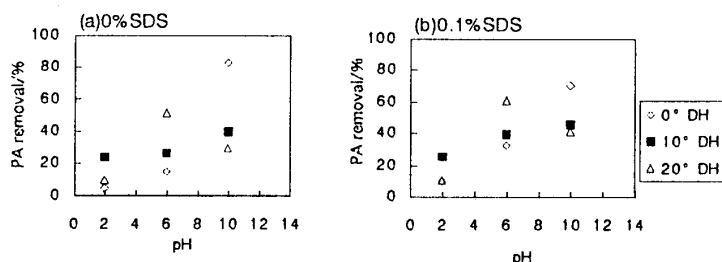


Fig.4 Removal of PA on polyester fabric as a function of water hardness ;SDS conc. (a) 0%,(b)0.1% ◇ : pH2 ■ : pH6 △ : pH11

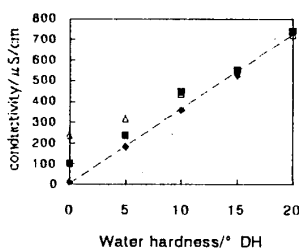


Fig.5 The conductivity of SDS solution as a function of water hardness . ◆ : 0% SDS ■ : 0.04% SDS △ : 0.1% SDS

Table.1 Foam height(H₀) and foam stability(H₀/H₅) at 20°C in SDS 0.1% solution

water hardness	H ₀	H ₀ /H ₅
0° DH	6.08 (5.94)	1.55 (1.16)
10° DH	4.59 (5.4)	1.42 (1.67)
20° DH	3.78 (4.05)	1.17 (1.25)

() Blank test ; without PA soiled fabric