

油脂の洗浄に対す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 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻

0140437 戸川暖子, Atsuko TOGAWA

1. 目的

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の沈澱を形成することが知られている。このことが結果的にアニオン界面活性剤の濃度低下とともに、洗浄性の低下を引き起こすことが指摘されており、これら Ca^{2+} や Mg^{2+} をキレート封鎖するか Na^+ と交換することが洗剤補助剤 (ビルダー) の役割の一つとされている。

しかし、当研究室ではこれまで、硬水洗浄における綿、ポリエステル布上の飽和脂肪酸の除去に対する Ca^{2+} の寄与について調べ、脂肪酸の鎖長に依存すること、 C_{16} (パルミチン酸) に対して正の効果があること、を確認している (Fig1)^{1,2)}。

本研究では、不飽和脂肪酸についての Ca^{2+} の効果を探るため、不飽和脂肪酸 C_{18} (オレイン酸) を中心に洗浄実験を行った。また Ca^{2+} が特定の脂肪酸の洗浄に正の寄与をもたらす原因を追求するため、洗浄の物性測定から、油脂の除去がどのように行われているか、その要因を探った。

2. 実験

2-1 試料

油性汚れモデル: オレイン酸 (OA と略称), ステアリン酸 (SA と略称), パルミチン酸 (PA と略称)

(いずれも、東京化成工業株式会社)

界面活性剤: ドデシル硫酸ナトリウム

(SDS と略称, 試薬一級, 関東化学株式会社)

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 (75°C, 3時間) とエージング (25°C, 65%RH, 10日間) を行った。

2-2-2 洗浄条件

汚染布; 1枚 (0.5g)

用水の硬度; 0~20° DH

CaCl_2 により調整, pH 6

界面活性剤および濃度;

SDS 0, 0.04, 0.1%

浴比; 1:150

洗浄温度: 20, 40, 60°C

洗浄時間; 30分

洗浄装置; 恒温振とう機 (大洋科学工業) 120cpm

2-2-3 洗浄布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、ミ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 ミドルボアカラムを用いた。

2-2-5 油脂除去率の算出

$$\text{除去率} = \frac{\text{脱落脂肪酸量 (mg)}}{\text{未洗浄布での残留脂肪酸 (mg)}}$$

脱落脂肪酸量 = 未洗浄布での残留脂肪酸量 - 洗浄布の残留脂肪酸

2-3 洗浄の表面張力および pH 測定

洗浄中の Ca^{2+} が SDS の物性にもたらす効果をみるために、ブランク浴, PA 布洗浄残浴を一部採取し、輪環法にて表面張力を測定した。また、洗浄への脂肪酸の溶出を見るために洗浄前後の pH をブランク浴, OA 布洗浄残浴, PA 布洗浄残浴, SA 布洗浄残浴について測定した (それぞれ 20°C, ここでのブランク浴とは、脂肪酸汚れなしの布のみの浴を指す。)

2-4 赤外吸収スペクトル測定

洗浄中に脂肪酸が粒子状で沈澱しているかどうかをみるために、ブランク浴と PA 布洗浄残浴の沈澱物をろ紙でろ過し、それを乾燥させ、フーリエ変換型赤外分光光度計 (Perkin Elmer 社) により特性吸収を調べた。

3. 結果及び考察

3-1 不飽和脂肪酸 (OA) での洗浄

SDS の濃度をかえて、OA 汚染布を洗浄したときの除去率と硬度の関係を Fig.2 に示した。SDS 濃度が 0.1% の系で Ca^{2+} が増加すると洗浄効率が増加した。また、同じ鎖長の飽和脂肪酸 SA の除去率 (Fig.3) と比べると、すべての条件において OA の方が除去率が高いことがわかった。

3-2 物性測定

3-2-1 表面張力

ブランク浴における SDS 濃度と表面張力の関係

から、Ca²⁺なしの系では 0.1%以上、Ca²⁺が 5° DH 存在すると 0.04%以下に cmc があることがわかり、浴中のカルシウムイオンは SDS の cmc を低下させることが明らかになった (Fig.4)。また PA の存在も同様の傾向を示した。

3-2-2 pH

Fig. 5 に SDS が 0.04%のときのブランク浴と各脂肪酸汚染布についての洗浄残浴の pH を示す。PA 洗浄残浴の pH は最も低い。このことは、布上から落ちた PA が解離して放出されたプロトンが pH を下げていること、したがって PA は浴中で溶解していることが考えられる。

3-3 洗浄残浴の沈殿物

ブランク浴と PA 布洗浄残浴それぞれの沈殿物について IR スペクトルを比較したところ、2 つのスペクトルは完全に一致し、特に脂肪酸の特性吸収は見られなかった。すなわち、この沈殿物は Ca(DS)₂ であることと、脂肪酸は沈殿物には含まれず残浴中で溶解した状態で存在することが考えられ、上の pH からの考察と矛盾しない。

脂肪酸の種類による Ca²⁺効果についての相違は Ca²⁺/脂肪酸/SDS の溶解度の大小に依存すると推定した。

4. 結論

OA に対しても、カルシウムイオンは SDS 0.04~0.1%の系で正の除去効果をもたらすことを確認することができた。

SDS 水溶液の cmc はカルシウムイオンの存在で低下することが確認できた。また、洗浄前後の pH 測定、IR 測定から、布から脱離した脂肪酸は、溶解して存在していることが示唆された。

したがって、Ca²⁺は SDS を集合しやすくすること、および布から脱離した PA を浴中に存在させること、OA に対しても同様の事が考えられる。

<謝辞>

IR 測定に御協力を頂きました東京工業大学橋本寿正教授に深く感謝いたします。

<引用文献>

- 1) 小林庸子, お茶の水女子大学卒業論文 (1985)
- 2) 江河明日香, お茶の水女子大学修士論文 (2001)

<発表状況>

- 1) 生活工学研究 4(1), 130-133(2002)
- 2) 生活工学研究 4(2), 268-269(2002)
- 3) 生活工学研究 5(1), (2003)
- 4) 繊維学会, 繊維学会予稿集 2002, 57(1),305(2002)
- 5) 繊維学会, 第 15 回繊維衛生合研究発表会講演要旨集, p.92

(指導教官 駒城 素子)

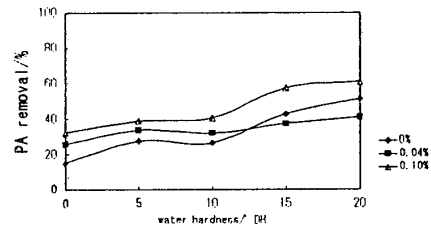


Fig.1 Removal of PA on Polyester fabric as a function of water hardness

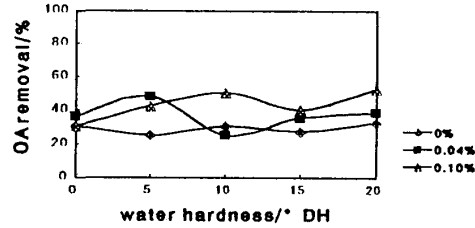


Fig.2 Removal of OA on Polyester fabric as a function of water hardness

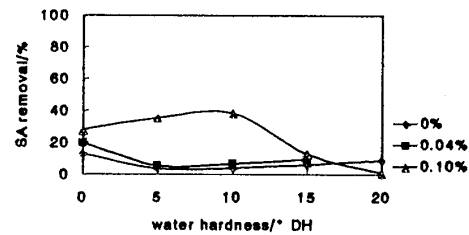


Fig.3 Removal of SA on Polyester fabric as a function of water hardness

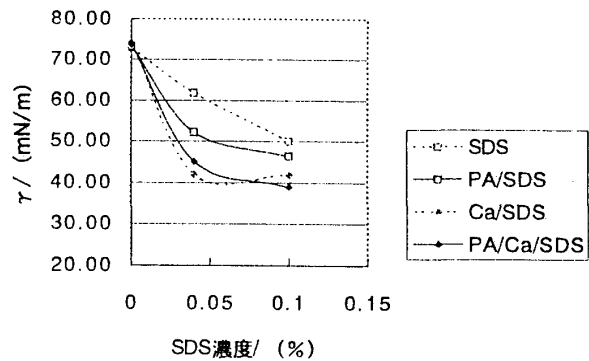


Fig.4 Surface tension of residual SDS solution after washing with and without fatty acid

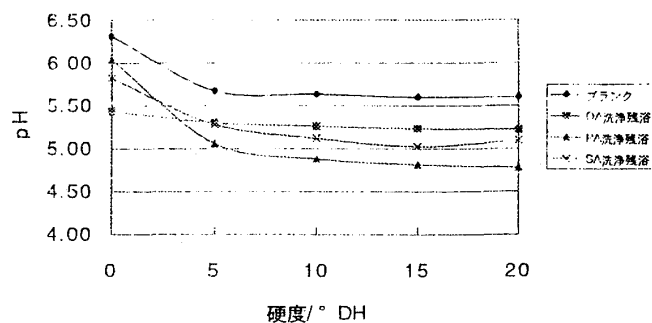


Fig.5 pH of residual SDS solution after washing of soiled fabrics with fatty acids