

洗浄力評価における人工汚染布について

On Artificially Soiled Cloth for Evaluating the Detergency Performance.

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

洗濯とは、着用・使用して汚れた繊維製品から汚れを除去するのが目的である。しかし、一口に洗濯と言っても、実際の洗浄系における汚れ除去の機構は、複数の因子（汚れ・繊維・洗剤・機械力等）が絡み合った複雑な系からなっており、その洗浄効果を適正に評価するのは、至難の技である。

2. 人工汚染布の必要性

洗剤や洗濯機の洗浄性能を比較する場合、質量ともに標準となる汚れを入手することは再現性のある結果を得るため非常に重要である。特に洗浄力試験に用いられる汚染布は、本来は人間の通常の生活で汚れた衣類(あるいは汚染布)を用いることが理想である。実際、アメリカの標準試験法に定められたファミリーバンドルテスト法(ASTM D 2960-84)では、実際に着用して汚れた各種衣料や繊維製品を用いて洗浄力の評価を行っている。我が国では、日本工業規格の衣料用合成洗剤(JIS K 3371)の洗浄力試験方法で、人が着用して汚した衾垢布を洗浄の評価対象に採用している。

このように、より実際の汚れ、洗浄系に近い状態での洗浄力評価が必要とされているがしかし一方、天然汚染布は、個人差や地域差、季節等によって汚れの質や量が常に変動するため、質、量ともに均一な汚染布を大量に作成することは困難である。このような天然汚染布の欠点を解決する手段として、均一で容易に入手できる人工汚染布の必要性が高まり、

その開発に至るまで様々な研究がなされてきた。

3. 汚れの分析

角田、大場ら¹⁾は、着用肌着の汚れの付着状態とその分析を行った。その結果、光学顕微鏡により、とくに布表面に無機質汚れが付着している状態が、さらにまた電子顕微鏡で、繊維表面に有機質汚れが埋め込まれている様子が、観察された。また、天然汚染布を洗浄した後の洗浴を分光分析した結果、無機質汚れの成分は SiO_2 や MgSiO_3 などの粘土物質が主体であると結論している。有機質汚れについては赤外線吸収スペクトルにより分析し、脂肪酸類やグリセリド類の存在を確認している。

柏、桑村ら²⁾は、人体由来の汚れ成分の季節による違いをまとめている。衾垢布、肌シャツ汚染布をそれぞれ独自に作成し、無機成分を分光分析、有機成分をガスクロマトグラフィーなどにより測定している。その結果、一般に汚れ成分は有機質 80~90%、無機質 10~20%からなっており、脂肪酸、トリグリセリド、含窒素化合物(たんぱく質)および食塩含有量が多いことが確認された。季節的な相違は、夏は、トリグリセリドが少なく含窒素化合物および食塩含有量が多いが、冬はまったく反対の性状を示した。また汚れ付着量は、肌シャツ 1g あたり脂肪酸 1.7mg グリセリド 1~2mg 程度であり、夏が少なく冬が多いという結果も得ている。

4. 人工汚染布の開発

我が国でも 1950 年代のはじめに合成洗剤が導入されるにあたり、これら洗浄性能の研究を基礎として洗浄力試験法が検討され、日本油化学協会（現、日本油化学会）法による標準人工汚染布が広く使用されてきた。この汚染布の汚れ成分は牛脂極度硬化油、流動パラフィンおよびカーボンブラックからなり、これらを四塩化炭素に分散させた浴から汚染する³⁾。天然汚れの成分とは大きく異なるものの、電気洗濯機の洗浄力の優劣判定に関しては適当であるとして JIS に採用された。

しかし、リン酸塩を配合した合成洗剤に対しては実際の洗浄効果と一致しないことを刈米、新井ら⁴⁾が報告して以来、土壌成分を加えた人工汚染布がいくつか開発された。その中で洗剤の洗浄力判定用に適当であるとして広く使われたのが、柏、角田ら⁵⁾によって開発された日立・ライオン法人工汚染布である。この汚染布は有機質成分と関東ロームをほぼ等量ずつ配合しペースト状にして綿布に塗布したもので、常温での洗浄では各種ビルダーの効果や洗浄水の硬度の影響などについて衿垢布と一致した挙動を示した。しかし 30℃以上での洗浄では衿垢布とは挙動が異なることが確認された。

このほか有機溶媒に、有機質成分を溶解し、無機成分を分散させて作成する湿式人工汚染布が存在していたが、有機溶媒を用いると、汚れ成分としてたんぱく質を添加できないことが問題とされていた。たんぱく質は、洗剤成分中の界面活性剤と複合体を形成して洗浄現象に複雑な影響を及ぼすこと⁶⁾、洗剤にたんぱく質分解酵素を配合すると天然汚染布に対する洗浄力が向上すること⁷⁾が報告されており、人工汚染布の汚れ成分としても無視できない存在であった。

奥村、徳山らはこれらの欠点を考慮して、水を分散媒に用い、たんぱく質を配合した新たな人工汚染布を開発した⁸⁾。この汚染布の汚れ成分は、有機質として低融点の油脂（オレイン酸）を中心にたんぱく質（ゼラチン）、を含み、着色成分として泥（土壌）、カーボンブラックを含む（Table1）。汚れの付着状態を電子顕微鏡で観察すると、天然汚染布とよく似ていることも確認された。この汚染布は、ビルダー、酵素など洗剤成分の影響、洗浄時間、浴比についても天然汚染布と洗浄挙動が一致すること⁹⁾が確認されている。また電気洗濯機の洗浄力評価用として 1993 年に JIS C 9606 に規格化された。この汚染布は水分散媒方式で汚染するため、湿式人工汚染布と呼ばれている。表面反射率は $40 \pm 5\%$ である。

Table1. Soil components⁸⁾

| Composition code | | Preparation | Wet method | |
|---------------------|----------------|----------------------|---------------------------|-----|
| | | Component | Aqueous dispersion method | |
| | | | D | |
| Organic component | Oily component | Myristic acid | — | |
| | | Oleic acid | 28.3% | |
| | | Tristearin | — | |
| | | Triolein | 15.6 | |
| | | Cholesterol stearate | — | |
| | | Cholesterol oleate | 12.2 | |
| | | Paraffin wax | — | |
| | | Liquid paraffin | 2.5 | |
| | | Squalene | 2.5 | |
| | | Cholesterol | 1.6 | |
| | | Protein component | 7.0 | |
| | Total organic | 69.7 | | |
| Inorganic component | Carbon black | Tamagawa or Tado | 0.5 | 0.2 |
| | Clay component | Diluvium* | 29.8 | |

5. 人工汚染布の問題点と今後の方向

しかし、この人工汚染布を含めこれまでに開発された多成分系の汚染布に共通した欠点を大きく 2 つあげることができる。一つは、これら汚染布の洗浄力評価が視覚に対応した表面反射率の測定により行われており定量的ではない上、非着色成分である油脂やたんぱく質が着色成分と同一の洗浄挙動をとるとい

う確認が得られていないこと、もう一つは、最近の我が国の衣生活は“着たら洗う”といったふうにひどく汚れないうちに洗濯する生活習慣が普及しており、そのような洗濯物に対する洗浄性を評価するには汚れが大量すぎて適確な洗浄評価ができないことである。このことは、近年注目されているドライマークコースといった弱い機械力に対してもあてはまる。

6. 湿式人工汚染布上の油脂（オレイン酸）の定量

今回、湿式人工汚染布の上に汚染物質であるオレイン酸がどれだけ付着しているかを調べるため、分解能が非常に高く、熱安定性も良好である GC により、定量分析を試みた。

<実験>

試料：水分散媒たんぱく質配合湿式人工

汚染布（洗濯科学協会，LOT 2-010716）

・汚染布上の脂肪酸の抽出

湿式人工汚染布上の油脂成分を次の条件によって抽出した。

| | |
|-----|-----------------------------------------|
| 汚染布 | ：計 14 枚 (5×5cm) |
| 溶媒 | ：メタノール 35ml |
| 器具 | ：マイクロソックスレー抽出器 (冷却管, フラスコ, キク型サイフォン) |
| 温度 | ：65℃～ |
| 時間 | ：4時間 30分 |

・分析用試料溶液の調製

メタノール抽出した油脂成分のうち、脂肪酸をガスクロマトグラフィーによって感度よく分析するため、試料溶液の調製を行った。

脂肪酸のメチルエステル化…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た。

・ガスクロマトグラフィー (GC) による脂肪酸の定量

ミリスチン酸を内部標準物質として脂肪酸（オレイン酸）の定量を行った。

<GC 分析条件>

| | |
|-------------|-----------------------------------|
| 装置 | キャピラリーガスクロマトグラフ GC-18A (島津製作所) |
| 検出器 | FID |
| 検出法 | Splitless 法 |
| カラム温度 | 170℃(2min)～240℃(5min) |
| 昇温速度 | 10℃/min |
| 注入口および検出器温度 | 270℃ |
| キャリアガス | He |
| 試料注入量 | 2μl |

・抽出前後の人工汚染布の表面反射率測定

メタノールによって抽出される油脂成分と表面反射率に影響する着色成分（土壌、カーボンブラック）の関係を見るため、表面反射率を測定し、さらに半定量的値である K/S 値を算出した。

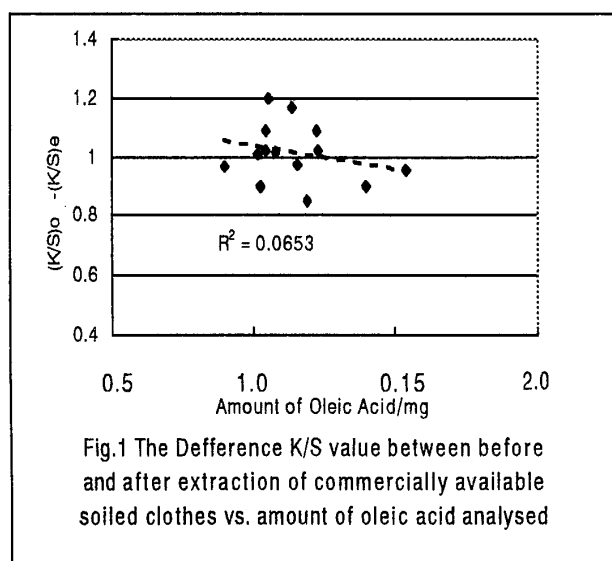
・繰り返し実験；14回（汚染布 14枚）

<結果と考察>

湿式人工汚染布 14 枚について、それぞれに付着していたオレイン酸を GC により分析した結果を Table.2 に示す。油脂量の最大値は 1.228mg で最小値が 0.85mg, その幅は 0.377mg となった。ここから平均 $1.026 \pm 0.115\text{mg}$ (10.7%) のオレイン酸を定量することができた。分析値は 10.7%の変動を示しているが、分散液から汚染した試料としては、比較的バラツキが少ない方ではないかと考える。またこの平均値から（汚染布 1 枚の重さが 0.33g なので）付着量は 3.0mg/g となる。Powe らが通常の着用肌着から抽出した付着量の値は 1 枚（シャツ 1 枚は 110～120g）当たり、皮脂は 1.2g そのうち脂肪酸が 15～30%含まれる¹⁾ことから、1.5mg/g である。柏ら²⁾の結果 1.7mg/g も含めて比較すると、今回の分析値は約 2 倍であることがわかった。

Table2. Analysis of oleic acid on commercially available soiled cloth

| Number of swatches | Amount of oleic acid/ mg |
|--------------------|--------------------------|
| 1 | 1.016 |
| 2 | 0.851 |
| 3 | 0.966 |
| 4 | 1.169 |
| 5 | 1.010 |
| 6 | 1.025 |
| 7 | 1.228 |
| 8 | 1.089 |
| 9 | 1.201 |
| 10 | 1.089 |
| 11 | 0.973 |
| 12 | 0.898 |
| 13 | 0.901 |
| 14 | 0.953 |



汚染布をマイクロソックスレーで抽出している際、溶媒に使用したメタノールが薄いグレーに着色したため、汚染布上の着色物質が油脂と一緒に抽出されるのではないかと考えた。そこで、表面反射率から求めた K/S の差を油脂とともに脱離したと予想される着色物質質量として、これをオレイン酸抽出量に対しプロ

ットした (Fig.1)。この結果から、抽出液を着色した物質の量とオレイン酸の抽出量との相関性は低く、したがって着色物質がオレイン酸とともに定量できるほど抽出されることはない結論付けた。

7. おわりに

たんぱく質配合湿式人工汚染布は、様々な洗浄研究に広く使用されている。上に示したような問題に対処した新たな人工汚染布の開発が望まれる。

引用文献

- 1) 角田光雄, 大場洋一, 油化学, **17**, 82 (1968)
- 2) 柏一郎, 桑村秀明ら, 油化学, **19**, 1095 (1970)
- 3) 矢部章彦, 林雅子, “被服整理学概説”, 光生館, 東京 (1967), p215
- 4) 刈米孝夫, 新井明彦, 油化学, **16**, 81 (1967)
- 5) 柏一郎, 角田光雄, 油化学, **19**, 76 (1970)
- 6) S. Tomiyama, J Am. Oil Chem. Soc., **46**, 357 (1969)
- 7) 亀昌治, 第2回洗浄のシンポジウム要旨集, p11, (1970)
- 8) 奥村統, 徳山清孝, 油化学, **30**, 432 (1981)
- 9) 奥村統, 第13回洗浄のシンポジウム要旨集, p77, (1981)
- 10) 今井景子 2000年度お茶の水女子大学卒業論文
- 11) W.G.Cutler, R.C.Davis, "Detergency, Theory and Test Methods Part 1" (Marcerl Dekker. Inc., New York, 1972) p46