

## 環境負荷軽減のための洗浄に関する基礎研究（第3報）

Basic Study of Detergency for Reducing Environmental Pollution (Part III)

尾畑 納子  
OBATA Noriko

### 1. 緒言

われわれの生活において清潔で快適な衣生活を維持するためには、衣服の洗浄（以下洗濯ともいう）は極めて重要である。しかし、近年では洗濯排水による水質汚濁、ドライクリーニング溶剤による環境への影響は地球規模の問題に発展しており、環境に負荷を掛けない洗剤や洗浄方法の開発は21世紀に向けての急を要する課題といえる。

しかしながら、著者が富山県内で家庭洗濯に関する実態調査を行った結果によれば、1回当たりの洗剤の使用量が減少し、洗濯機の大型化しているにも関わらず、従来と洗濯頻度が変わらないことから、実際には水、洗剤共に実質的な使用量が減少していない<sup>1)2)</sup>。また、環境への実践的な生活者の行動も必ずしも徹底しておらず、水環境への負荷軽減が図られているとはいえない現状である。

これまでの洗浄に関する研究は、1960年代以降、合成洗剤が一般的に使用されるようになり、洗浄性の向上に加え、洗剤の水環境や人体への影響等、多くの問題が指摘されるようになって久しいが、洗浄系を構成する要因の複雑さから取り組みの難しい分野の一つである。環境に優しい洗浄方法の模索をテーマとする本研究に関連する洗浄研究としては、節水型洗浄を目指した、劉ら<sup>3)</sup>の泡沫洗浄に関する研究や、洗剤成分からの研究として、新規高分子ビルダーを洗剤に应用するための研究として、松村<sup>4)</sup>、尾畑<sup>5)</sup>のビルダー合成とビルダー能に関する研究がある。また、極めて環境への影響が大きい農作業服などに付着した農薬の洗浄に関しては、谷川<sup>6)</sup>、藤井<sup>7)</sup>、村松<sup>8)</sup>らの研究がある。しかし、これらはいずれも基礎的な条件での洗浄研究である。

本研究では、このような状況を踏まえ、上記の洗浄研究に見られるような界面活性剤や洗濯機の機械力からのアプローチに加え、もう一つの洗浄因子である水自身、あるいは機能を有する水自身に着目し、自然にやさしい洗浄方法としてこれらを活用することを提案するものである。

そこで、こうした機能水に関する最近の研究では医療や食品、農業分野あるいは化粧品への利用に関する報告は若干みられるが<sup>9)</sup>、衣類の洗浄に用いた研究報告はほとんど見当たらない。すなわち、本研究では洗浄に不可欠な水として電離水、電解水など機能を持たせた水を活用することによって、衣類に付着する汚れに対する洗浄性を検討し、さらには汚

れや繊維基質がこれらの水とどのような相互作用をするのか、洗浄に関する基礎的なメカニズムを検討し、実用的な洗浄システムの確立を目指すものである。これらの成果が実際に活用できれば、水環境の負荷軽減ばかりでなく、洗濯工程で発生するCO<sub>2</sub>などの排出量の軽減にも繋がるといえよう。

そこで、洗浄における環境への負荷軽減の試みとして、すでに著者は洗剤の使用量を削減する洗浄方法として、機能水の活用について提案し報告した<sup>2)</sup>。ここで、「機能水」とは、一般にある種の水に何らかの処理を施してある機能をもたせた水の総称であり<sup>10)</sup>、何らかの物質が溶け込んでいることが多い。本報告で使用する機能水はこれらのうちの「電解機能水」と呼ばれる水で、現在、食品や医療分野で一部利用されるようになってきているが<sup>11)</sup>、ソフトサーフェースでデリケートな衣類洗浄の分野ではまだそうした試みがなされていない。そこで、この電解機能水（以下、電解水）のうち強酸性水と強アルカリ水の洗浄性について調べ、強アルカリ性電解水が洗剤レベルの洗浄性能を有していることをすでに確認した。

第2報では、この電解水の洗浄作用についてさらに詳細に調べるため、これらの強酸性と強アルカリ性の電解水をそれぞれ適量ずつ混合してpHをコントロールして得られる混合電解水溶液の洗浄性を調べた。さらに、実用的観点からこれらの洗浄液の染色布に対する影響についても検討したところ、染料の種類や洗浄温度によっては移染を起こすケースもあったが、総じて色物への影響も低かった<sup>12)</sup>。

本報告では、人体の安全性や環境への影響が懸念される農薬と洗浄について取り上げた。近年、家庭菜園などを行う場合、一般の家庭においても農薬を用いることが多く、こうしたことによる日常の衣料への農薬の汚染が懸念される。一般に農薬は病虫害駆除や除草など農作物生産の効率を上げるために欠かせない薬剤であるが、一方で残留毒性が高く、人体に有害で自然のバランスを崩すとしてその使用には慎重な取り扱いが必要である。これらの農薬散布作業では、通常、保護作業着である防除衣を着用することが指導されているが、実際の農薬散布では日常着のままで行われるケースが多い。また、衣料に付着した農薬の除去性は洗浄を行った後も比較的除去性が悪く人体には危険である。しかしながら、繊維への農薬の付着性については、極めて微量であり、しかも変性や分解が起こり易く取り扱いにくい物質であることから測定が困難であるため、衣料への農薬の付着性、洗浄過程におけるそれらの除去性についての挙動を調べた例は極めて少なく、またこれらのメカニズムの解析によって洗浄性の高い農作業服の開発にもヒントにもなりえる意義ある研究といえる。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験布

---

<sup>1</sup> ここで、前報の「電解水の応用に関する研究」を環境負荷軽減のための洗浄に関する基礎的研究（第2報）とする。

洗浄に使用した試験布は、前章と同様のメン、ナイロンタフタ、ポリエステルタフタにヨウモウモスリンを加え、4種の繊維(中尾フィルター工業 KK 製)を通常の前処理を施し用いた。これらの形状は表1の通りである。

表1 試験布の形状

繊維	縦(本/cm)	横(本/cm)	g/m <sup>2</sup>
メン	30	26.5	110.58
ナイロン	58	36	66.35
ポリエステル	57	37.5	68.99
ヨウモウ	29	20	105.73

## 2.2 農薬及び洗浄剤

農薬は、一般に蔬菜類や果物に使用されるサリチオンの標準物質(和光純薬工業 KK 製)を使用した。また、分析の際の内部標準としてはスミチオン(同社製)を使用した。

洗浄に使用した界面活性剤は生分解性の高いラウリル硫酸ナトリウム(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>Na 和光純薬工業 KK 製,以下 SDS とする)油汚れの除去性に効果のある有機溶剤として、メチルアルコール(和光純薬工業 KK 製)。その他の試薬は市販化学用標準試薬特級品を使用した。

洗濯に用いる洗濯水としては、イオン交換水(オルガノ製イオン交換樹脂により生成した取水直後の水)、水道水(大山町上水道水)を用いて生成した強電解水(強アルカリ水)である。

ここで、強電解水の生成についてはアマノ社製の強電解水生成装置(AMANO - 900)により隔膜分離法で生成される強酸性液、強アルカリ性液であり、今回はこのうちの洗浄性能が高い、強アルカリ水を使用した。

電解水の生成の原理は、電解槽内の2つの電極間に隔膜を設置し、水道水に電解補助剤として塩化ナトリウムを添加して、電気分解することにより、陽極側には強酸性水が、陰極側には強アルカリ水が生成する。この陽極側には塩素イオンの発生により、次亜塩素酸(HClO)が生成するため、強い殺菌作用や漂白作用を示す電離水が生成されるといわれている。一方、陰極側にはアルカリ成分である水酸化ナトリウム(NaOH)が生成するため、タンパク質の溶解や油脂の鹸化などの作用によって強い洗浄性を発揮するようになる。

## 2.3 農薬汚染布の作成方法

10cm×10cmに裁断した各試験布をアセトン溶媒に50ppmのサリチオンを溶解し、20で5分間、浸漬汚染した後、40の乾燥機で5分間乾燥して調製した。

## 2.4 洗浄方法

洗浄方法は、SDS(c.m.c.8.2mmol/l)を標準洗濯濃度の8mmol/l、洗液のpHは中性(pH6.25)、アルカリ電解水(pH11.2)、メタノール、イオン交換水の4種類の洗浄液を調製し、この洗浴50mlに汚染布を1枚入れ、温度20で30分間洗浄した後、同温で1分間すすぎを2回

行い、40℃で30分乾燥した。

## 2.5 農薬残留量の分析方法

50mlのアセトン溶媒にそれぞれの洗浄布を各1枚入れ、40℃に保った恒温槽で48時間浸漬し、洗浄布に残留する農薬分を抽出した。抽出された農薬はガスクロマトグラフ（ヤナコ分析工業 KK 製、G3810 型-FPD）を用いて、表2に示す条件により定量分析を行った。アセトン溶媒中のサリチオン濃度は、内部標準物質のスミチオンと農薬のサリチオンのクロマトグラムのピク面積比から検量線を作成し、これらから残留農薬の微量定量を行った。

表2 ガスクロマトグラフィによる分析条件

ガスクロマトグラフィ（ヤナコ分析工業 KK 製 G - 3810 type F P D）	
カラム	methyl silicone capillary column
カラム温度	180
分析温度	250
内部標準物質	スミチオン（ガスクロ分析用標準物質）

## 2.6 洗浄除去率

汚染布に付着している農薬量  $P_s$ （繊維重量当たりの mg）と、洗浄後の残留量  $P_w$  から洗浄除去率  $D$ （%）を次式から算出した。

$$D = (P_s - P_w) / P_s \times 100$$

ここで、 $P_s$ ：洗濯前の農薬付着量（mg/g）

$P_w$ ：洗濯後の残留農薬量（mg/g）

## 2.7 試験布への洗浄液の接触角

各試験布洗浄液の接触角は固・液界面接触角計（協和界面科学(株)社製 DropMaster 300）を用いて、各種繊維の異なる試験布上での接触角を測定した。



図1 接触角測定装置

### 3 実験結果

#### 3.1 各試験布への農薬の吸着量

各試験布に付着した農薬の定量については、すでに著者が種々の溶出条件で各汚染布をアセトン溶媒で抽出した。農薬の定量に当たっては、変性を出来るだけ防ぐため温度を高くしないで、効率よく抽出することが望ましいので、20 と 40 とで 50ml のアセトン溶媒に対して、24 時間と 48 時間の抽出させた系で比較した。その結果、各繊維からの農薬の脱落速度は、

いずれの温度においてもメンが速く、ついでポリエステル、ナイロンの順であった。また、いずれの繊維も

40 の方が時間の早い段階から脱落が起こり、24 時間以上抽出することでどの繊維もほぼ脱落平衡に達す

0.05635

ることがわかった。そこで、各繊維に付着する農薬の抽出条件は 40 で 48 時間として測定した結果は、表 2

に示すとおりである。なお、ヨウモウに関しては、今回定量することができず、今回の汚染条件ではほとんど吸着しないかあるいはほとんど微量であることがわかった。このようにして得られた値を見掛け上の総付着農薬量とした。

0.05635

ることがわかった。そこで、各繊維に付着する農薬の抽出条件は 40 で 48 時間として測定した結果は、表 2

に示すとおりである。なお、ヨウモウに関しては、今回

定量することができず、今回の汚染条件ではほとんど吸着しないかあるいはほとんど微量であることがわかった。このようにして得られた値を見掛け上の総付着農薬量とした。

回定量することができず、今回の汚染条件ではほとんど吸着しないかあるいはほとんど微量であることがわかった。このようにして得られた値を見掛け上の総付着農薬量とした。

#### 3.2 各繊維の洗浄性におよぼす洗浄液の影響

各汚染布の洗浄性の結果を図 2 に示した。通常の洗濯を想定した、20 では洗剤を添加しないイオン交換水 (pH6.25) 系で洗浄した場合には、メンに付着する農薬は概ね除去することがわかった。しかし、ナイロンやポリエステルのような合成繊維では、吸着量がメンに比べて少ないにもかかわらず、除去性はメンに比べて低いことがわかった。これは、サリチオンをアセトンのような疎水性分散溶媒に溶解させて汚染させたため、疎水性繊維であるナイロンやポリエステルでは、たとえその量が少量であっても、メンに比べ繊維内部への浸透が起こりやすくなり今回行った 20 のような低温では繊維外部への移動が起こりにくいのではないかと考えられる。このことは、ナイロンに比べより疎水性繊維であるポリエステルで除去性が若干低くなったことから推定される。

次に、アルカリ電解水を用いてそれぞれの繊維の洗浄性を調べたところ、いずれの繊維についてもイオン交換水に比べて除去率は向上した。中でもナイロンで著しい除去効果が認められた。これに対して、ポリエステルの洗浄率はまだ十分ではなかった。しかし、洗浄液がアルカリ性になることで 20 であっても中性の場合と比較していずれの繊維も効果が認められた点は興味深く、繊維と洗浄液との親和性が何らかの相互作用を引き起こした

表 3 各繊維へのサリチオンの

		mg / 布
メン		0.0901
ナイロン		
ポリエステル		0.03906
ヨウモウ		測定不可能

ものと考えられる。

そこで、通常の衣類洗浄では界面活性剤を配合してかつ弱アルカリ性にした洗剤を用いることが一般的なので、まずここでは生分解性の高い中性の界面活性剤であるアルキル硫酸ナトリウム (SDS) を用い、標準濃度 (8.0mmol/l) に調整した系で洗浄を行ったところ、メンではほとんど農薬が脱落し、次いでナイロンが落ち、界面活性剤 SDS のような界面張力の低下現象のような活性化エネルギーだけではポリエステルに付着した農薬の除去は不十分で、温度を高くしたり、アルカリ性の洗液にする、更に親和力の強い溶剤を使用することなどが必要であることがわかった。

ポリエステルのような疎水性繊維に今回のような疎水性農薬が付着した場合には、通常ドライクリーニング溶剤を用いることが多い、しかし、ドライクリーニングでは環境への影響が大きいため、ここでは両親媒性物質であるメタノールを用いて除去性を調べた。メンでは洗浄率が逆に低下したが、ナイロン、ポリエステルはメタノールの効果が顕著であった。

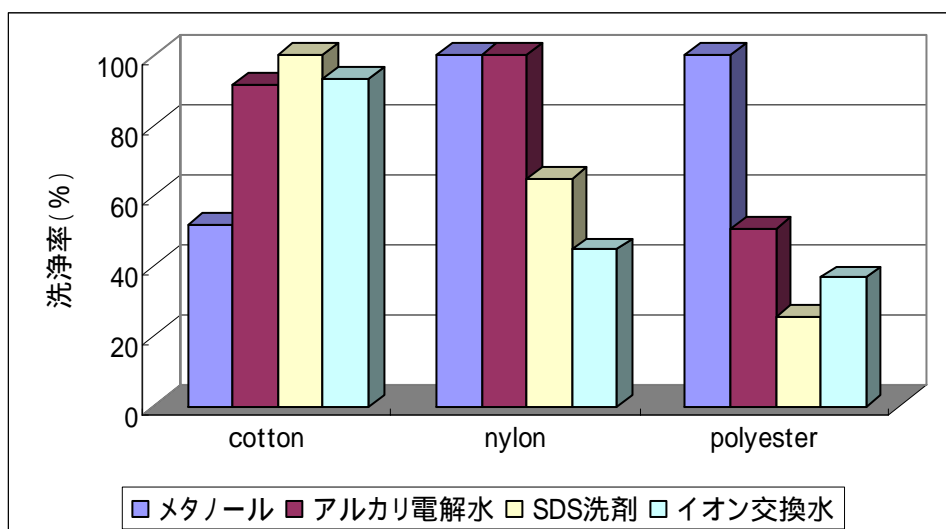


図2 各種繊維の洗浄性

### 3.3 繊維表面と洗浄液との親和性

汚れが同じであっても、繊維の種類によって、溶剤の効果が異なることから、除去性に対する繊維と溶剤、汚れと溶剤の相互作用がどのような影響を及ぼすかについて考察を行った。すなわちここでは、有機溶剤の性質を示す因子の一つである溶解度パラメータ (以下SP値とする) を取り上げ比較した<sup>13)</sup>。

一般にSP値に近いもの同士は親和性を持ち溶解しやすいといわれているが、使用した溶剤および繊維のSP値を調べると、メン (15)、ナイロン (13.8)、ポリエステル (10.3) であり、溶媒として、水 (21)、メタノール (14.5) であった。必ずしもSP値が近似していることと除去性が一致していないが、全体的にその傾向としては、メンが水に最も近く、ポリエステルはメタノールに最も近いといえることから、繊維と洗浄液の相互作用の一つに親和性が何らかの除去性への寄与要因といえる。

そこで、さらに繊維と洗浄液の親和性に関して、繊維上での各洗浄液の接触角を測定した結果を表4にまとめた。

**表4 各繊維汚染布への洗浄液の親和性（接触角 degree°）**

	メン	ナイロン	ポリエステル	ヨウモウ
イオン交換水	即浸透	82.4	95.6	131.4
アルカリ電解水	即浸透	110.7	112.6	119.7
SDS溶液	即浸透	18.3	37.7	即浸透
メタノール	即浸透	10.9	14.1	即浸透

メンでは液滴が滴下と同時に浸透し、今回の条件では測定ができなかったが、ナイロンやポリエステルではイオン交換水やアルカリ電解水では、接触角が大きくなることから浸透力が極めて低いことが確認出来た。しかし、SDSやメタノールでは急速に接触角が小さくなり、浸透性が大きいことがわかった。また、ヨウモウに関しては、今回いずれの抽出条件においても検出することが出来なかったことから、洗浄に関する検討を行っていないが、接触角の結果に限ってはSDSや溶媒との親和力が高くなることがわかり、農薬が試験布浸透している可能性も十分示唆される。この点が、今回の実験結果と矛盾しており再度確認する必要があると思われる。いずれにせよ、水系と界面活性剤や溶媒の系とでは浸透性に明らかな違いがあることが明らかになったことから、今後は浸透性と汚染性の関係について更に検討する予定である。

一方、アルカリ電解水でも農薬の除去性が向上したことから、アルカリによって疎水性繊維表面に何らかの化学的作用が生じ浸蝕化が起きたことも予想されるがこの点についても今後検討を進めたい。

#### 4. 総括

以上、農薬汚染布の、環境に優しい洗浄方法を確立するため各種洗浄液のもとでメン布、ナイロン布、ポリエステル布についてそれらの除去性を中心に検討を行った。結論は以下のとおりである。

- 1) メン布、ナイロン布、ポリエステル布への農薬の付着量は繊維によって異なり、メン布が付着しやすく、ナイロン布やポリエステル布は付着しやすいことがわかった。
- 2) 綿布の除去性は水のみでも十分高いが、ナイロン布やポリエステル布ではアルカリ溶液系で洗浄すること、界面活性剤を添加するなどの条件により除去率が上昇した。
- 3) ポリエステル布の除去性は疎水性汚れに効果的なメタノールが除去性を示した。
- 4) 有機溶剤による農薬汚染布の洗浄性は、概して溶剤の溶解度パラメーター（SP値）が繊維や洗浄液のSP値と近似しているものほど効果的な傾向がみられた。

- 5) 繊維表面への洗浄液の親和性を接触角から比較したところ、水系、界面活性剤系、溶剤系で接触角が変化し、接触角が小さいほど洗浄性が良くなる傾向が認められた。

#### 付則

本研究は平成17年度科学研究費助成金(基盤研究C)を採択により行ったものの一部である。尚、本研究を進めるに当たり、実験に協力してくれた当研究室ゼミ生の金井 雅国君に感謝します。

#### [参考文献]

- 1) 尾畑納子：富山国際大学地域学部紀要，**3**，135 (2003.3)
- 2) OBATA Noriko, KUWABARA Nobuaki：wfk 41<sup>st</sup> international detergency conference, 371-373(2003)
- 3) 劉、大矢、佐藤、皆川：油化学，**32**，35 (1991)
- 4) 松村：油化学，**42**，333 (1993)
- 5) たとえば、尾畑、桑原、松平：織消誌，**37**，488 (1996)
- 6) 谷川、国本、浅野ら：日農誌，**21**，275 (1996)
- 7) 藤井：洗濯の科学，**19**，28 (1975)
- 8) 村松：農村生活研究，**19**，21 (1975)
- 9) ウォーター研究会編：強酸性電解水の基礎知識，オーム社 (1997)
- 10) 西本右子：Fragrance Journal，**27**，23 (1999)
- 11) 花岡孝吉：Fragrance Journal，**27**，18 (1999)
- 12) 尾畑：富山国際大学地域学部紀要，**4**，121 (2004.3)
- 13) 浅原照三ほか：溶剤ハンドブック，38，講談社，1982