

## 環境負荷軽減のための洗浄に関する基礎研究 (第4報)

### Basic Study of Detergency for Reducing Environmental Pollution (Part IV)

尾畑 納子  
OBATA Noriko

#### 1. 緒言

洗剤と環境問題に関する研究では、かつて昭和40年に入って洗濯排水が起因となった河川の発泡現象や赤ちゃんのミルクの誤飲による急性毒性の死亡事件が起きたことによって始まった<sup>1)</sup>。すでに40年以上の歳月が立ち、現在では洗剤成分の生分解性や毒性といった洗剤に関する研究が数多く報告され<sup>2)~4)</sup>、特に界面活性剤の生分解性などでは従来に比べかなり改善されてきた。さらに、生活者の環境問題への関心も徐々に高まりつつあるが、一方では利便性や快適性を追求するライフスタイルの定着、また小家族化による世帯数の増加など、入浴や洗濯で使用される洗剤量は必ずしも減少していない<sup>5)</sup>。したがって、洗剤による水質汚濁とその改善対策は今後も重要な課題である。

そこで、本研究では、水質汚濁の原因物質となる洗剤、特に界面活性剤を減量化するため、洗浄に有効な水を用いて水環境への負荷を軽減することを目指す。ここでは、水に様々な機能を持たせた機能水<sup>6)~8)</sup>に着目し、これまで著者ら<sup>9)~11)</sup>が行った方法に基づいて衣類洗浄への応用のための基礎的な検討を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 試料

洗浄に使用した水は、有隔膜タイプのアマノ強電解水製造装置 (AMANO  $\alpha$ -900, アマノ社製) により製造された強アルカリ電解水、飲料用に製造されたCa塩使用タイプの電解還元水製造システム (trim ionTI-9000, 株式会社日本トリム製) により製造された電解還元水、Millipore製のMilli-Q Academic A10で製造された超純水、比較のために実験室で使用している水道水(富山市大山地区上水道)の4種類で、これらは、実験する直前に採水して使用した。

界面活性剤は生分解性の高いラウリル硫酸塩 (SDS、和光純薬製、c.m.c.8.3mmol/l) を精製した後使用した。性能向上剤として、タンパク質分解酵素 (Esperase 4,Novozymes 社製) をその

まま使用した。洗浄試験に用いた試験布は、湿式人工汚染布（洗濯科学協会製）と再汚染性を確認するために綿カナキンの白布（中尾フィルター工業製）をいずれも 5cm×5cm の大きさに裁断したものを使用した。

### 2-2 洗浄方法

湿式人工汚染布（5cm×5cm）5枚と添付用白布（5cm×5cm）5枚、計10枚を1000mlの洗浄液中に投入し、攪拌式洗浄力試験機（TM-4 tergotometer DAIEIKAGAKU SEIKI MFG. CO.LTD）で10分間洗浄した後、すすぎを1分間、バッチ式で2回繰り返した後、自然乾燥後に各汚染布、添付白布の反射率を測定した。

洗浄条件は表1の通りである。

表1 洗浄条件

項目	条件
洗浄温度	20、30、40
洗剤濃度	0, 4, 8 mmol/l
酵素濃度	0.01mg/l
機械力	40, 80, 120, 160 rpm

### 2-3 洗浄性評価

洗浄性の評価は、表面反射率を白色度計（NW-1、日本電色製）を用いて試布の表・裏の反射率を測定し、Kubelka-Munkの式(1)から求めたk/s値を(2)式に代入し、洗浄率(D)とした。

$$k/s = (1-R)^2 / 2R \quad (1)$$

$$D(\%) = \{(k/s)_w - (k/s)_s\} / \{(k/s)_o - (k/s)_s\} \times 100 \quad (2)$$

また、再汚染率(DS)として、添付白布の反射率を測定し、(3)式に代入し、再汚染率とした。

$$DS(\%) = \{(k/s)_o - (k/s)_s\} / (k/s)_o \times 100 \quad (3)$$

ここで、R：洗浄に用いた布の反射率 k：吸光係数 s：光散乱係数

その他、洗浄に使用する機能水の性質については、pHは、HORIBA製F-24型により複合ガラス電極を用い、電気電導度は東亜電波工業（株）製CM-15により測定した。酸化還元電位は京都電子工業（株）製の電位差自動滴定装置AT-510により複合白金電極を用いて測定した。Ca硬度はEDTAキレート滴定法により求めた。いずれの測定もほぼ20℃の室内で行った。

## 3. 結果

### 3-1 洗浄液の製造原理

洗浄に使用した水のうち強アルカリ電解水に関しては水道水にNaClを電解補助剤として添加して、電気分解した陰極槽側で製造される強アルカリ型電解水を用いた。この製造原理についてはすでに第2報で示した<sup>10)</sup>。また、電解還元水については、図1に示すと製造装置で電極にはプラチナ電極を使用し、水道水に電解添加剤として乳酸カルシウムを添加して、電気分解によって得られる、陰極側の電解還元水を使用した<sup>9)</sup>。

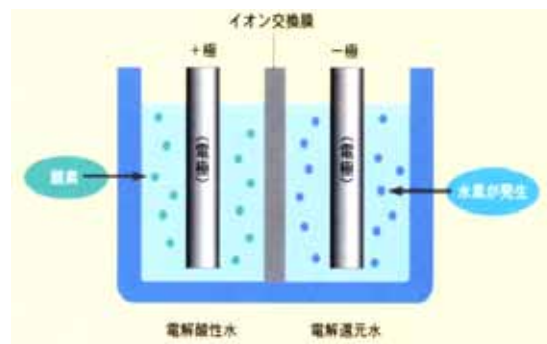


図1 電解還元水の原理

### 3-2 各洗浄水の基本的な性状

洗浄に用いた各洗浄水の性状 (pH ならびに電気伝導度、酸化還元電位、Ca 硬度) は、表 2 に示すとおりである。

表 2 水の性状

水の種類	pH	電気伝導度( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	酸化還元電位 (mv)	Ca 硬度 (ppm)
水道水	7.30	145	526.9	27
イオン水	8.52	3.71	304	0
電解還元水	8.20	82	250	50
アルカリ電解水	11.5	$1.81 \times 10^3$	-353.2	0

### 3-3 各種洗浄液の洗浄性

表 1 に示したそれぞれの水自身の洗浄性については、40rpm、80rpm、120rpm、160rpm の 4 段階に攪拌回数 (機械力) を調節して、水自身の洗浄力と機械力について 20℃、30℃、40℃ ので調べた。ここでは、20℃での結果を図 2、30℃の結果を図 3、40℃の結果を図 4 に示す。洗浄液別に比較すると、機械力が 40rpm から 160rpm まで攪拌回数が多くなるといずれの洗浄液も液間で差があるものの洗浄性が認められた。特に、アルカリ電解水は他の洗浄液に比べて、回転数の少ない 40rpm で洗浄率が 40% に達し、さらに攪拌回数が増加することによって著しい除去

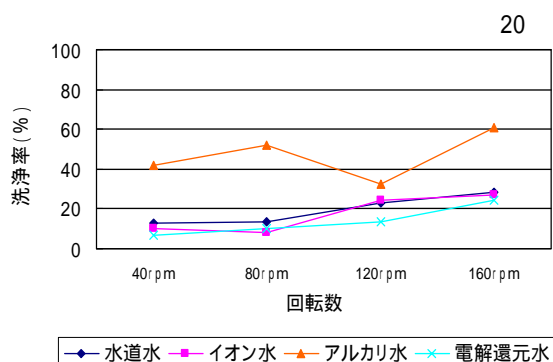


図 2 各種洗浄液の洗浄性 (20℃)

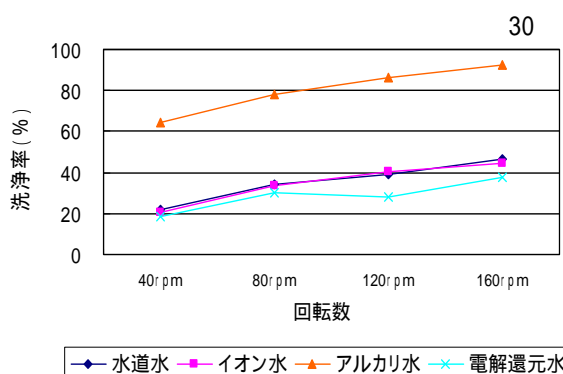


図 3 各種洗浄液の洗浄性 (30℃)

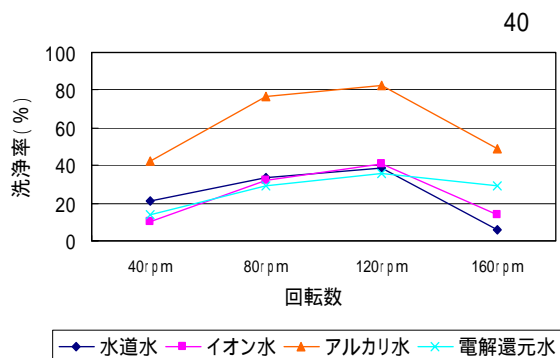


図 4 各種洗浄液の洗浄性 (40℃)

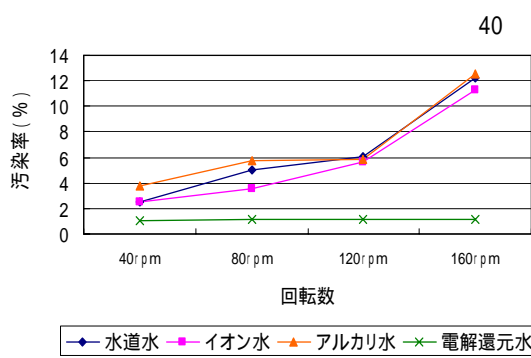


図 5 各種洗浄液の再汚染性 (40℃)

効果認められた。一方で、今回使用した電解還元水に関しては水道水やイオン水と同程度の洗浄性であった。また、洗浄性に及ぼす温度の影響は20℃に比べて30℃になると、いずれの洗浄水除去性は上昇した。洗浄では温度が高いほど除去性は良くなる一般的な傾向は、今回のような水系では、やや高めの40℃で必ずしも上昇せず、特に攪拌回転数が多くなる160rpm付近では逆に低下する傾向がみられた。そこで、除去性が顕著となった40℃での白布に対する再汚染性を調べて図5に示した。除去性が低下する160rpmでは電解還元水以外は再汚染率がいずれも高くなることから、再汚染の増加が洗浄率の低下に繋がったと考えられる。

以上の結果から、洗浄液組成、洗浄温度、機械力間の相互作用が影響することから、より効率のよい最適条件を見出すことが必要である。さらに、機械力が160rpmの洗浄布は、全体的に織物構造にかなりの損傷がみられ、実用的な洗濯条件としては不適当であることが確認されたが、最適な洗浄条件を系統的に捉えるため、以後の実験条件においてもあえて組み入れることとした。

### 3-4 各種洗浄液への酵素添加効果

3-3では各洗浄液自身の洗浄性を、温度や機械力の影響について調べた結果、アルカリ電解水に顕著な除去性が認められたが、電解還元水自身は人工汚染布に対して顕著な除去性が確認できなかった。そこで、除去性を向上させるための補助剤として水環境への影響も少ない酵素をアルカリ電解水、電解還元水に添加し、洗浄効果を調べた。

酵素が効果的に作用するには、一定時間の浸漬を行うことや高温で洗浄することが望ましいといわれているが、ここでは通常の家計洗濯と同様の条件で、タンパク質分解酵素をそれぞれに添加して、まず、洗浄温度を20℃、30℃、40℃に設定し、各機械力に対するで洗

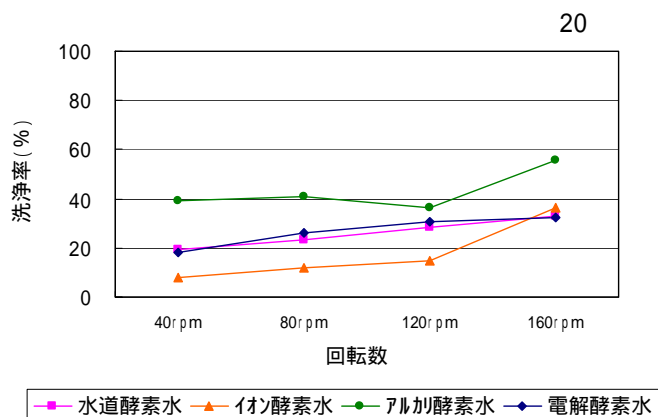


図6 酵素添加系での洗浄性 (20℃)

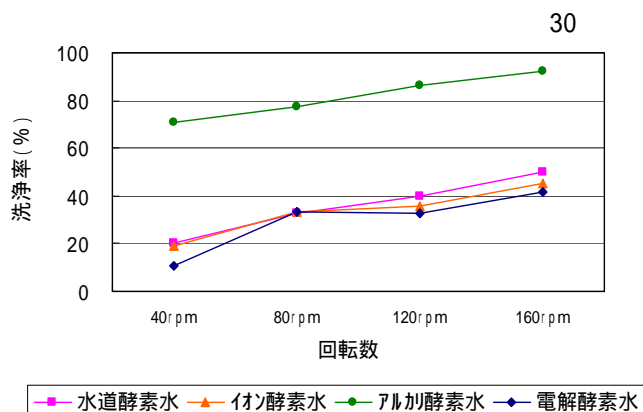


図7 酵素添加系での洗浄性 (30℃)

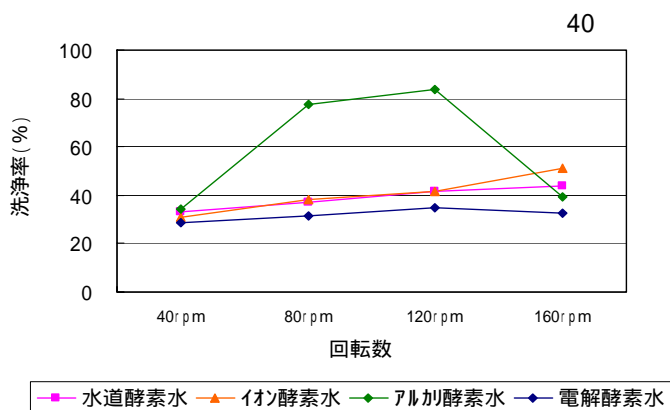


図8 酵素添加系での洗浄性 (40℃)

浄性を調べた。温度別に実験結果を図6～図8に示した。

洗浄温度によって、除去率に差は認められるが、20℃、30℃ではこれまでと同様に攪拌回数が増加すると洗浄性はよくなった。この理由としては、洗浴の温度上昇に伴い、酵素の活性化が進むことでタンパク質分の分解が始まることや油脂汚れの溶解性が高くなること、さらに機械力が加わることによって、繊維からの脱離が起きやすくなったと考えられる。しかし、40℃になると洗浄液によって洗浄率の低下するものがあらわれた。特にアルカリ水・酵素添加系では、攪拌回数が極端に低速と高速の場合で再汚染の影響のためか、除去性が著しく低下した。こうしたことから、さらに酵素以外の添加剤も必要であることがわかった。

### 3-5 各種洗浄液への界面活性剤の添加効果

3-4では酵素添加による洗浄性の結果を示したが、酵素のみでは洗浄温度や機械力の程度によって再汚染が著しく進行することがわかったので、界面活性剤として生分解性の高いSDSを通常使用される濃度の半分程度を目安として機能水に添加した。比較のため、イオン交換水を溶媒にした4mmol/l、8mmol/lのSDS単独溶液での洗浄の結果も合わせて図中にプロットした。これらの結果を図9、図10に示した。20℃、30℃を比較すると、いずれの温度の場合も攪拌回転数の増加とともに洗浄性は増加したが、温度による著しい差は見られなかった。もっとも効果があらわれたのは、アルカリ電解水に4mmol/lのSDSを添加した系で、SDS濃度が8mmol/lの洗浄性よりもやや高くなった。さらに、電解還元水にSDS4mmol/lを添加することにより、電解還元水単独の場合に比べていずれの温度においても除去性が高くなったが、SDS4mmol/l単独の系に比べると洗浄効果は低い。このようにアルカリ電解水に少量の界面活性剤を添加することによって本来の界面活性剤単独の系よりも効果的になるのは、SDSと機能水との間に何らかの相互作用が生じていることが予想される。

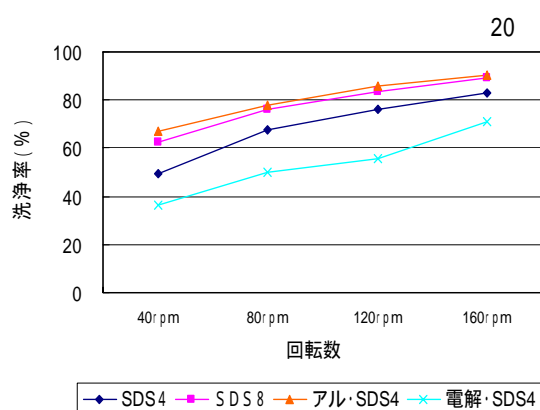


図9 界面活性剤添加系での洗浄性 (20℃)

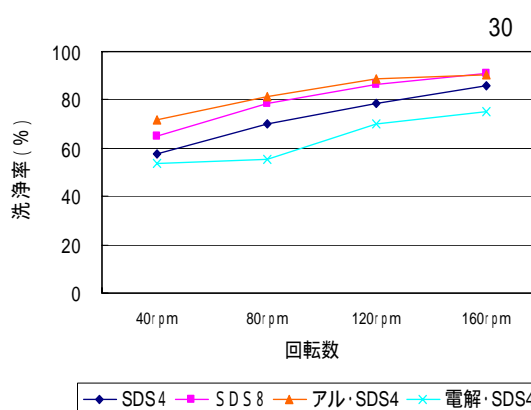


図10 界面活性剤添加系での洗浄性(30℃)

### 3-6 各種洗浄液への界面活性剤・酵素混合系での洗浄効果

以上、種々の洗浄条件による洗浄性について調べた結果を踏まえ、エネルギー面からみてもより効率の高い洗浄条件として、アルカリ電解水や電解還元水に界面活性剤、酵素を添加した系での洗浄性を調べた。図 11 に 20°Cでの洗浄結果を示した。予想どおり、アルカリ電解水をベースに 4mmol/l の SDS 溶液と 0.01%の酵素を混合した系での除去性をもっとも効果的であり、機械力の小さい 40rpm の低速状態であってもしっかり高い洗浄性を示した。ついで洗浄性がよかったのは SDS の 8mmol/l 溶液系であった。電解還元水をベースにした洗浄液は酵素の添加によってこれまでの還元電解水に比べ効果があらわれ一方、SDS4mmol/l 単独系の場合よりも若干低かった。アルカリ電解水で著しい効果があらわれたのは、酵素添加による効果、アルカリ液中での SDS 効果が相互的に発揮したと考えられる。ここでは、アルカリ電解水中での種々の濃度の SDS 溶液の電気伝導度を測定した結果、20°Cでのイオン交換水中での SDS の c.m.c.は 8.3mmol/l であるが、アルカリ電解水中での SDS の c.m.c.は約 5mmol/l 付近の低濃度側へ移行していることなども SDS の低濃度で高い洗浄性を示した一因と考えられる。一方、電解還元水中での c.m.c.はイオン交換水溶媒とほぼ同じ濃度であった。

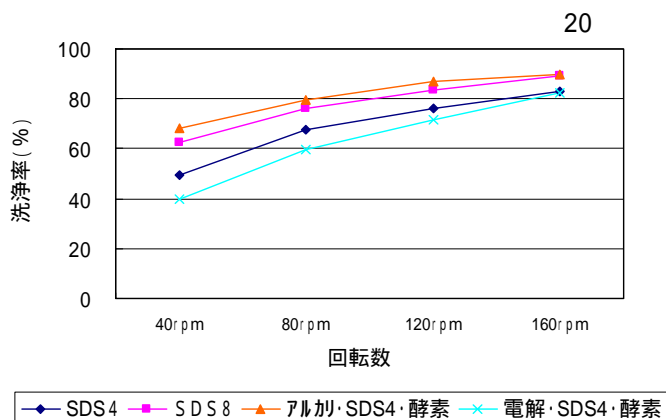


図 11 酵素及び界面活性剤混合系での洗浄性

### 3-7 洗浄液の酸化還元電位

種々の機能水のうち、今回使用した電解水は、水道水にカルシウムや食塩を添加して電気分解して得られる電解機能水と呼ばれるもので、洗浄や殺菌用水として一般に知られているが、これ

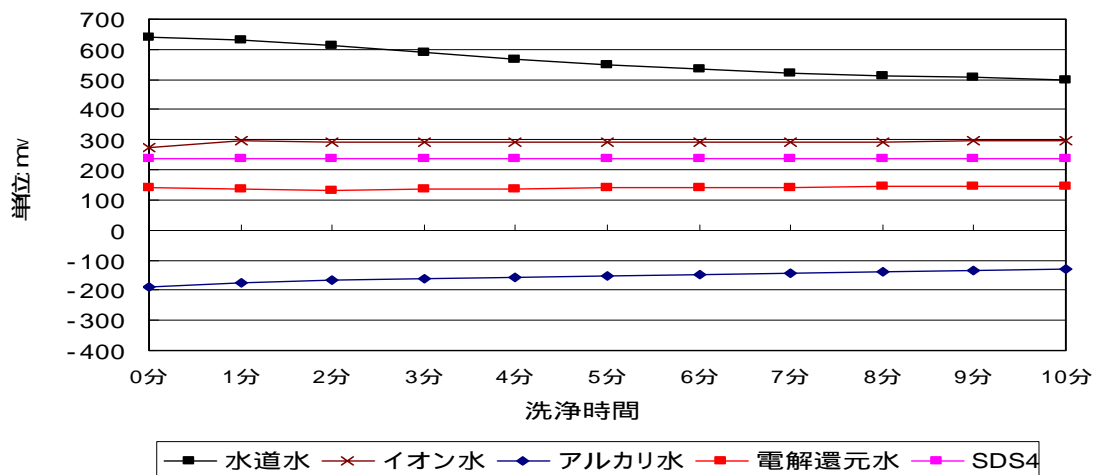


図 12 洗浄過程における洗浄液の酸化還元電位 (mV)

らの機能水の除去機構について系統的に調べられた報告はいまだみられない。そこで、本研究で特にアルカリ電解水の除去作用が顕著であったことから、除去機構のメカニズムを解析する一つの手法として洗浄液の pH の変化から調べる方法もあるが、今回使用した電解還元水などの除去機構を調べるため、まず洗浄前後の酸化還元電位 (ORP) の変化について調べた。すなわち、20°C での洗浄過程の開始から 10 分間の ORP の変化を 1 分ごとに測定しプロットしたものが図 12 である。洗浄前の各洗浄水のうちもっとも強い還元性を示したのがアルカリ電解水であり、次いで電解還元水であった。また、いずれの洗浄水も洗浄開始から初期の段階でやや大きく変化し、その後は比較的緩やかなとなり、7 分以降では変化量がゆるやかになる。

また、ここで使用した電解還元水はアルカリ電解水に比べて還元電位が低かった。この点も洗浄効果がみられなかったことと何らかの関連があるものと思われる。今後は今回使用した電解還元水よりも還元電位の高い、強い還元水を用いて検討することにより、還元電位と洗浄性について検討を進める予定である。さらに、水道水は

今回使用した洗浄水の中ではもっとも酸化還元電位が高く、このことは有機物や金属塩、酸素など多くの物質が溶け込んでいることによると考えられる。

次に、洗浄前後での洗浄液の酸化還元電位の変化量の絶対値を一覧にしてまとめたものが表 3 である。これらの結果と洗浄性とは必ずしもよい対応がみられず、これらの電位の変化が洗浄性にどのような影響をもたらすかについては今回明確にすることはできなかった。しかし、アルカリ電解水の結果からわかるように酸化・還元機構が洗浄性に何らかの影響をおよぼしていると考えられるので、電解機能水の種類を増やすなどして洗浄性と共に洗浄前後で酸化還元電位差測定を引き続き行う予定である。

表 3 洗浄による酸化還元電位の変化量(mV)

時間経過	水道水	イオン水	アルカリ水	電解還元水
0分	10.5	31.0	166.2	108.5
1分	14.0	89.8	145.1	95.0
2分	43.1	90.3	141.4	86.7
3分	67.9	91.8	139.9	71.0
4分	90.6	88.1	138.5	61.4
5分	111.0	83.7	137.2	54.4
6分	126.6	79.9	137.2	49.8
7分	139.4	77.5	136.3	45.4
8分	149.2	74.2	134.7	42.1
9分	157.8	70.8	133.5	40.2
10分	165.0	68.6	132.0	38.4

#### 4. 総括

水環境への負荷軽減と省エネルギー型の洗浄を目的とし、洗浄水として電解機能水に着目し、種々の条件での洗浄性を調べたところ、以下の結論を得た。

- 1) 各種機能水単独の系での洗浄性は、いずれ攪拌回転数が増加するにつれ洗浄率が上昇し、30°Cでもっとも効果的であった。逆に40°Cでは攪拌回数が増えることで除去率が低下し、再汚染が高くなることがわかった。特に洗浄性がよかったのはアルカリ電解水であった。
- 2) 洗浄効果を高めるため酵素を添加した系での洗浄性は、アルカリ電解水以外では著しい除去効果はみられなかった。また、酵素の活性化は温度が高い方がよいといわれているが、本実験結果では40°Cより30°Cのアルカリ電解水での効果が高かった。

- 3) 界面活性剤を添加した系では、温度が高いほど、また攪拌回数が多いほど除去効果があらわれた。
- 4) アルカリ電解水や電解還元水をベースとして SDS と酵素を混合して添加した場合には、特にアルカリ電解水に界面活性剤が通常濃度の半分で効果が認められたが、この理由として、アルカリによる繊維の膨潤、汚れの溶解性の増大、SDS のミセル形成濃度の低下などが起因していると考えられる。また、電解還元水では SDS と電解還元水との間に負の相互作用が起きていることが推定される。

以上の結果から、アルカリ電解水をベースとした洗浄条件によって、低温で界面活性剤の減量化が可能であることを確認した。しかし、機械力の増加によって発生する織物の傷みなども検討する必要があり、今後は片山らの方法<sup>13)</sup>を参考に総合的な検討が必要である。

さらに、繊維を傷めず、より効果の高い洗浄条件を見いだすためには効果の高い酵素の選択も重要となってくる。また、水としての電解還元水については、酸化還元電位と除去性との関係についてさらに詳細な検討を進める予定である。

#### [謝辞]

本研究を遂行するにあたり、何かと便宜を図って下さいました地域学部教授桑原宣彰先生、ならびに本実験に対して惜しみなく協力して下さいました小林なおみさんに深く感謝いたします。

本研究は、平成 17-18 年度科学研究費助成金・基盤研究 C (代表者 尾畑納子) の助成を受けて行ったものである。

#### [参考文献]

- 1) たとえば、安全性評価センター・ライオン家庭科学研究所編：「人体安全性のサイエンス」, 2 (1998)
- 2) 劉、大矢、佐藤、皆川：油化学, **32**, 35 (1991)
- 3) 松村：油化学, **42**, 333 (1993)
- 4) 尾畑、桑原、松平：織消誌, **37**, 488 (1996)
- 5) 尾畑納子：富山国際大学地域学部紀要, **3**, 135 (2003.3)
- 6) 西本右子：Fragrance Journal, **27**, 23 (1999)
- 7) 花岡孝吉：Fragrance Journal, **27**, 18 (1999)
- 8) 佐野 洋：水の特性と新しい利用技術, **3**, エヌティエス (2004)
- 9) OBATA Noriko, KUWABARA Nobuaki : wfk 41<sup>st</sup> international detergency conference, 371-373(2003)
- 10) 尾畑納子：富山国際大学地域学部紀要, **4**, 121 (2004.3)
- 11) 尾畑納子：富山国際大学地域学部紀要, **6**, 121 (2006.3)
- 12) 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)
- 13) 片山倫子：織機誌, **59** (12), 665 (2006)