能基の反応にも応用できるものである。また逐次配列分布説は over all な脂肪酸分布を理解するうえに意義をもつものと信ずる。

本報文の一部は 1965 年 4 月米国 Houston において開催された Hilditch Symposium において、一部は 1965 年 10 月東京において開催された第 4 回油化学討論会において発表したものである。なお Table-1 の計算の一部は吉井技師によって電子計算機を用いて行なわれた。付記して感謝する。

(昭和 42 年 9 月 1 日受理)

文 献

- 1) A.R.S. Kartha, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 326 (1953)
- 2) R.J. Vander Wal, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 18 (1960)
- 3) M.H. Coleman, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 685 (1961)
- 4) F.D. Gunstone, *Chem. & Ind.*, **1962**, 1214
- 5) 津田, 油化学, **11**, 408 (1962)
- 6) 津田, 油化学, **11**, 433 (1962)
- 7) F.D. Gunstone, M.I. Qureshi, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 961 (1965)
- 8) M.L. Blank, B. Verdino, O.S. Privett, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 87 (1965)
- 9) C.G. Youngs, M.R. Subbaram, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 218 (1964)
- 10) G. Jurriens, A.C.J. Kroesen, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 9 (1965)
- 11) M.L. Blank, O.S. Privett, *Lipids*, **1**, 27 (1966)
- 12) M.B. Subbaram, M.M. Chakrabarty, C.G. Youngs, B. Craig, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 691 (1964)
- 13) M.B. Subbaram, C.G. Youngs, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 445 (1964)
- 14) F.H. Mattson, E.S. Lutton, *J. Biol. Chem.*, **233**, 868 (1958)
- 15) F.D. Gunstone, A.J. Sealy, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4407
- 16) H. Brockerhoff, R.G. Ackman, R.J. Hoyle, *Arch. Biochem. Biophys.*, **100**, 9 (1963)
- 17) C.G. Youngs, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 664 (1959)
- 18) T.P. Hilditch, P.N. Williams "The Chemical Constitution of Natural Fats", 4th Ed. p. 434 (1964), Chapman & Hall, London
- 19) C. Litchfield, R. Reiser, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 749 (1963)
- 20) L.J. Morris, A.O.C.S. Hilditch Symposium at Houston, Apr. 1965
- 21) W. Schlenk, Jr., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 945 (1965)
- 22) R.D. Harlow, C. Litchfield, H.C. Hu, R. Reiser, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 747 (1965)
- 23) H. Brockerhoff, *J. Lipid Res.*, **6**, 10 (1965)
- 24) H. Brockerhoff, *Arch. Biochem. Biophys.*, **110**, 586 (1965)
- 25) H. Brockerhoff, M. Yurkowski, *J. Lipid Res.*, **7**, 62 (1966)
- 26) H. Brockerhoff, R.J. Hoyle, N. Wolmark, *Biochim. Biophys. Acta*, **116**, 67 (1966)
- 27) H. Brockerhoff, R.J. Hoyle, P.C. Huang, *Can. J. Biochem.*, **44**, 1519 (1966)
- 28) H. Brockerhoff, *Comp. Biochem. Physiol.*, **19**, 1 (1966)
- 29) W.E.M. Lands, R.A. Pieringer, S.P.M. Slakey, A. Zschocke, *Lipids*, **1**, 444 (1966)
- 30) H. Hirschman, *J. Biol. Chem.*, **235**, 2762 (1960)

天然よごれによる洗浄力試験 (第 1 報)

えり汚こう布による洗浄力試験の再現性

近藤 邦成・藤井 徹也・西田 敦・鈴木益太郎

ライオン油脂株式会社・ライオン家庭科学研究所 (東京都江戸川区平井 3 の 2397)

Washing Test by Natural Soil. I.

Reproducibility of Washing Test by Naturally Soiled Cloths

Kunishige KONDŌ, Tetsuya FUJII, Atsushi NISHIDA and Masutarō SUZUKI

Practical Performance Laboratory, Lion Fat & Oil Co., Ltd.

(2397, 3-chōme, Hirai Edogawa-ku, Tokyo)

It is self-evident that the most important evaluation factor for detergents is deterative effect. Authors put the test cloths on the neck of clothes and prepared naturally soiled cloths, and selected evenly soiled cloths for washing test.

Washing tests with different detergents A and B by these cloths were performed and the deterative

effect was compared with detergent A and B by Scheffe's pair comparison method.

Although constant soiling level was not obtainable through the experiment, relative deterative effect between two detergents A and B at different areas, seasons and time of storage by these naturally soiled cloths were consistent and highly reproducible.

In conclusion, the present method of evaluating two detergents at different conditions seems more reliable than the method by artificially soiled cloths available.

1 緒 言

洗浄剤の性能を評価する上に最も重要な因子の一つである洗浄力については、古くから多くの研究が行なわれているが^{1)~4)}、その洗浄力を正しく評価し得る実験室の方法はいまだ見いだされていない。

洗浄力を科学的に評価する方法として、よごれのモデル化を試み、人工的に条件を定めて人工汚染布を作成し、その汚こう(垢)除去力を測定する方法が各国で考えられており、人工汚染布もある種のものは市販されている。一般に、人工汚染布により洗浄力試験法では、洗浄前後の布の反射率から洗浄効率を算出し、その数値の大小により洗浄力の優劣を判定しているが、わが国では「日本油化学協会法」が最も多く利用され、この方法を用いた報告はきわめて多い。この方法は洗浄時間、洗浄温度、機械作用などが洗浄効果に及ぼす影響を定量的に知るためには有効である。しかしながら、日常使用する洗浄剤の洗浄力を評価する方法としては、著者らが数年前より指摘しているように、人工汚染布による carbon soil removal で表わす洗浄効率では、しばしば実際洗たくの結果と異なった評価を示すことがあり^{5), 6)}、いまだ不満足な点も多く、時に誤まった判断を与えることがある。

ここで重要なことは、実際洗たくの場合と同様な正しい洗浄力の評価であり、きわめて複雑な天然よごれの構成物質の中から^{7)~9)}何をもって汚こうの代表と見なすかという点である。天然のよごれの中に含有される高分子量の窒素化合物、タンパク質などが洗浄力を大きく左右するとも考えられる¹⁰⁾。著者らは洗浄剤でよごれが落ちる落ちないといい表わされているのは、通常の衣類のよごれの中で、落ちにくい部位に属するえり(衿)とかカフスなどのいわゆるスジよごれが対象とされていることに着目し、天然のえり汚こう布を使用して洗浄力を評価する方法を考案し、これを“天然えり汚こう布法”と名づけた。この方法によれば、比較的实际洗たくの条件に近く、かつ洗剤間の洗浄力を比較する場合の再現性も良好であることを認めたので報告する。

2 実験および結果

2.1 天然えり汚こう布による洗浄力試験方法

2.1.1 天然えり汚こう布の調製

市販綿ブロードワイシャツ #60 (日清紡製) 白生地を 11×22 cm に裁ち、着衣のえりに適宜の方法で付け、3日間着用させる。肉眼的に観察して真中より左右対称に同程度汚染されているえり布を洗浄力試験に供する。

2.1.2 洗 浄 方 法

洗 剤 濃 度 0.2% (wt%)
洗 浄 温 度 25±1°C (洗浄開始時)
洗 たく 機 家庭用うず巻式電気洗たく機
洗たく時間 10 min
すすぎ時間 3 min 2 回
使 用 水 水道水 (硬度 53.6 ppm)
浴 比 1 : 30 (水量 30 L, 洗浄物 1 kg)

2.1.3 被 洗 浄 物

2.1.1 の天然えり汚こう布 20 枚を真中より切半したもの、および浴比調整用のチャージ布として 2 日間実際に着用させたモメン肌着を、これも真中より切半したものを計 1 kg になるように投入する。切半した一方を A 洗剤、他方を B 洗剤で洗浄し一対比較法で洗浄試験を行なった。

洗浄の試験は繰り返して行ない、20 枚のえり布の洗浄を一単位とする。

2.1.4 洗浄効果判定方法

点 付 け 方

洗浄したえり布を乾燥し、ふたたび左右を縫い付けアイロン仕上げをして 20 枚の肉眼による判定を行なう。20 枚のうち、A 洗剤の方が B 洗剤に比較してよごれがよく落ちている枚数、また B 洗剤の方が A 洗剤に比較してよごれがよく落ちている枚数、A、B 両洗剤とも同じ程度によごれが落ちている枚数を調べ、さらに A、B 洗剤を比べてよごれがよく落ちている枚数の差を求め、相対的に見た A、B 洗剤の洗浄力の優劣を判定する。また判定の際、よごれの残っている程度をつぎの 5 段階に分け、そのおのおのに 5, 4, 3, 2, 1 の各点を与えて 20 枚の採点を集計し、併行して洗浄効果の点付けも行なった。

1) 完全に落ちているもの	5 点
2) ほぼ完全に落ちているもの	4 点
3) 大体落ちているもの	3 点
4) かなりよごれが残っているもの	2 点
5) ほとんどよごれが落ちていないもの	1 点

そして一方を 100 としてほかを指数で示し、洗浄力評価

の目安とした。

2・2 天然えり汚こう布による洗浄試験の再現性について

前項で述べたように、天然えり汚こう布を切半し左右同じ程度によごれた工場従業員が着用したえり布を用いて、その左右を、同一洗剤 (A 洗剤) …Table-1 で洗浄し評価点のバラツキの程度をまず検討した。

Table-1 Analysis of test detergents.

Ingredient	Detergent	
	A (%)	B (%)
Moisture	6.5	5.5
Sodium-D.B.S	24.7	22.7
Alcohol-Insoluble	68.8	71.8
Sodium tripoly phosphate	16.9	17.3
Water-Insoluble	0.0	1.4
pH (1%)	10.3	9.4

洗浄は 20 枚のえり布洗浄を一単位として 20 回反復繰り返し行なった。結果を Table-2 に示す。

標準偏差 σ は 1.4 ででありかなりの精度を有しているといえる。通常、点付け法による 20 枚のえり布の合計点数は 60~70 点であり、これを 100 点に換算した場合の標準偏差は約 2 点となる。したがってこの値を取れば、100 点に対して 4 点差 (100:96 あるいは 100:104) は有意とはならないが、5 点以上差が開いた場合は両洗

剤間に差があると見なしてよい。

2・3 えり汚こう布の地域対象別の影響

つぎに汚染される地域と対象となるよごれの程度により、洗剤の洗浄力の順位ならびに洗浄力評価が異なるか否かにつき地域別の影響を検討した。

対象にはつぎの都内 3 地区の機関を選定してえり布を着用させ洗浄を行なった。

- (i) 平井地区 東京都江戸川区平井三丁目：ライオン油脂株式会社従業員
- (ii) 浅草地区 東京都台東区浅草 7 軒町：都立白鷗高等学校女子生徒
- (iii) 赤羽地区 東京都北区袋町：私立星美学園短期大学女子学生

上記 3 地区を選んだのは平井地区は工業地帯、浅草地区は商業地帯、赤羽地区は住宅地帯と考えて採択した。えり布は工場従業員は作業衣、学生、生徒は制服に付けて調製し、汚こう布を作成した。洗浄した時期は 5 月である。洗浄試験には前掲の Table-1 の A, B 洗剤を使用した。結果は Table-3 のとおりである。

Table-3 のとおり A 洗剤と B 洗剤で 20 枚の洗浄えり布のうち A 洗剤の方が良く落ちている枚数の差は、各地区とも 9~10 枚であり、かつ採点よりの指数値的評価でも 3 地区いずれも約 90 ときわめて類似した結果を示している。ただし A, B 両洗剤の洗浄後のえり布の

Table-2 Reproducibility of deterative effect for naturally soiled cloths.

Test No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	$\bar{x}$	σ
Difference of marking	0	1	-1	1	0	0	-1	-2	1	-3	-1	-1	0	-1	-1	-1	3	0	2	2	0.1	1.4

Table-3 Reproducibility of deterative effect at three different areas between detergent A and B.

Valuation Area	Comparison between deterative effect of det. A and B with 20 neck cloth's pieces					Marking		
	Repetition	A (Better pieces) count	B (Better pieces) count	A=B (Equal pieces) count	A-B (Different pieces count)	Det. A	Det. B	B/A ×100
Hirai (Industrial area)	1	10	3	7	7	69	62	90
	2	9	2	9	7	65	57	88
	3	10	1	9	9	68	60	88
	4	12	2	6	10	69	60	87
	5	12	2	6	10	71	60	85
Mean		11	2	7	9	69	60	87
Asakusa (Down town area)	1	9	1	10	9	84	78	93
	2	10	0	10	10	88	80	91
	3	10	0	10	10	96	88	92
	4	9	0	11	9	92	84	91
	5	9	1	10	8	91	83	91
Mean		9	0	10	9	91	83	91
Akabane (Residential area)	1	11	1	8	10	72	65	90
	2	10	0	10	10	81	72	89
	3	12	2	6	10	88	78	89
	4	10	1	9	9	69	65	94
	5	10	1	9	9	85	76	89
Mean		11	1	8	10	79	71	90

絶対値の評価では3地区間に差がみられ、工業地帯の平井地区のえり布はよく洗えていないが、浅草地区のえり布は比較的きれいに洗えており、赤羽地区はその中間である。これらの差は男女、年齢、職業、環境などに起因

するものであろうが、常に A 洗剤による洗浄効果は、B 洗剤よりすぐれており、地域が異なっても洗剤間の洗浄力の差は、かなりの精度をもって評価し得ることが知られる。

Table-4 Reproducibility of deterative effect in four seasons between detergent A and B.

Valuation Season	Comparison between deterative effect of Det. A and B with 20 neck cloth's pieces					Marking		
	Repetition	A (Better pieces count)	B (Better pieces count)	A=B (Equal pieces count)	A-B (Different pieces count)	Det. A	Det. B	A/B ×100
Spring (May)	1	10	3	7	7	69	62	90
	2	9	2	9	7	65	57	88
	3	10	1	9	9	68	60	88
	4	12	2	6	10	69	60	87
	5	12	2	6	10	71	60	85
Mean		11	2	7	9	68	60	88
Summer (Aug.)	1	9	2	9	7	62	56	90
	2	10	1	9	9	62	54	87
	3	10	1	9	9	61	54	89
	4	10	0	10	10	61	53	87
	5	11	1	8	10	63	56	89
Mean		10	1	9	9	62	55	89
Autumn (Oct.)	1	10	2	8	8	66	59	89
	2	10	0	10	10	70	62	89
	3	11	2	7	9	59	51	86
	4	8	1	11	7	61	54	89
	5	10	1	9	9	62	55	89
Mean		10	1	9	9	64	56	89
Winter (Feb.)	1	10	2	8	8	71	64	90
	2	8	1	11	7	67	60	90
	3	10	0	10	10	70	60	86
	4	10	1	9	9	75	66	88
	5	10	1	9	9	65	58	89
Mean		10	1	9	9	70	62	89

Table-5 Reproducibility of deterative effect on different time of storage between detergent. A and B.

Valuation Time of storage	Comparison between deterative effect of Det. A and B with 20 neck cloth's pieces					Marking		
	Repetition	A (Better pieces count)	B (Better pieces count)	A=B (Equal pieces count)	A-B (Different pieces count)	Det. A	Det. B	B/A ×100
0 day	1	10	2	8	8	66	59	89
	2	10	0	10	10	70	62	89
	3	11	2	7	9	68	59	87
Mean		10	1	8	9	68	60	88
3 days	1	10	0	10	10	59	51	86
	2	9	1	10	8	68	60	88
	3	9	0	11	9	56	48	86
Mean		9	0	10	9	61	53	87
8 days	1	10	1	9	9	53	46	87
	2	9	1	10	8	63	55	87
	3	9	2	9	7	64	57	89
Mean		9	1	9	8	60	53	88
15 days	1	9	0	11	9	55	48	87
	2	10	1	9	9	62	53	86
	3	10	0	10	10	57	50	88
Mean		10	0	10	9	58	50	87

2・4 えり汚こう布の時期別の影響

えり汚こうは時期により異なるが、この時期別を対象とし、洗浄力の評価が洗剤により差があるか否かにつき、春（5月）、夏（8月）、秋（10月）、冬（2月）の4季を選び、当社従業員のえり汚こう布を対象として A、B 洗剤間の差を検討した。A、B 洗剤は Table-1 のものを使用した。結果を Table-4 に示す。

この結果が示すように、夏および秋は洗浄しにくい。すなわち汗とともによごれの付着が盛んになり、衣類がよごれていることを示しているが、冬は洗浄しやすく、比較的よごれが落ちやすいことを示している。しかし、地区別の洗浄力同様 A、B 洗剤を比較した場合は、いずれの時期においても A 洗剤は B 洗剤に比べ、20 枚の試験えり布中 9 枚がよく落ちており、かつ採点の指数においても A : B は 100 : 88~89 ときわめて再現性のある数値を示している。

2・5 洗浄えり汚こう布の経日の影響

つぎに洗浄に使用する天然えり汚こう布は、経日により空気中の細菌ならびに自動酸化などの影響で変化することが考えられるので、着用えり布を回収直後、および 3、8、15 日間実験室内に平常状態で保存したものについて、おのおの A、B 洗剤で洗浄し、経日した場合の洗浄力に及ぼす影響を検討した。えり布は当社従業員の着用したものをを使用した。洗剤は前掲の A、B である。結果は Table-5 のとおりである。

上表に示すとおり採点の絶対値を比較した場合、経日させた汚こうは洗浄しにくくなるが¹¹⁾、B 洗剤の A 洗剤に対する洗浄力指数はきわめてよく一致しており、さらに 20 枚のえり布中 A 洗剤と B 洗剤のよごれがよく落ちている枚数の差も非常によく一致している。したがって 15 日間程度の経日によって、洗剤間の洗浄力の

相対的な差が損われることはないといえる。

3 考 察

洗剤の性能を評価するための決定的な要因は洗浄力であることは自明であるが、より正確な洗剤の洗浄力の評価を行なうべく、天然のえり汚こう布を使用する洗浄力試験法を検討した。この方法は洗浄物の調製にある程度時間と労力は必要とするが、洗剤の商品価値としての洗浄力を正しく評価するためには、実際洗たくに則した方法であり、しかも非常に再現よく洗剤間の洗浄力を判定でき、消費者側の洗浄力試験法としてはきわめて適していると考えられる。

本報文を発表するに当たり、発表を許可されたライオン油脂株式会社常務取締役富山新一博士ならびに汚こうの作成にご協力いただいた都立白鷗高校および私立星美学園短期大学の関係者の方々に深く感謝申し上げます。（昭和 42 年 8 月 21 日受理）

文 献

- 1) 児玉, 村上, 油化学, 2, 27-34, 75-80 (1953)
- 2) 日本油化学協会洗浄力試験法委員会, 第 1~4 回合同実験報告書 (1953)
- 3) 日本油化学協会洗浄力試験法委員会, 第 5~11 回合同実験報告書 (1956-60)
- 4) 日本油化学協会洗浄研究部会, 第 12 回合同実験報告書 (1964)
- 5) 近藤, 鈴木, 日本家政学会, 第 13 回総会発表, 10月 (1960), 東京
- 6) 刈米, 荒井, 油化学, 16, 81-4 (1967)
- 7) C.B. Brown, *Research*, 1, 46 (1947)
- 8) H.H. Bey, *Am. Perfumer & Cosmetics*, 79, 35 (1964)
- 9) Sanders, Lambert, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 27, 153 (1950)
- 10) S. Tomiyama, M. Iimori, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 449 (1965)
- 11) 矢部, 石崎, 小野, 油化学, 3, 18 (1954)

分配ペーパークロマトグラフィーによる 油溶性染料の分離と確認

清水 勲

三菱石油株式会社研究部 (川崎市扇町 12-1)

Separation and Identification of Oil-soluble Dyes by Partition Paper Chromatography

Isao SHIMIZU

Research Laboratory, Mitsubishi Oil Co., Ltd.
(12-1, Ohgi-machi, Kawasaki)

Various oil-soluble dyes have been used in many petroleum products. The structural analysis of oil-soluble dyes is essential for identification of commercial dyes and detection of their impurities.

This paper deals with the separation and identification of azo and anthraquinone oil-soluble dyes,