アミノ酸系洗浄剤の研究 (第1報)

N-長鎖アシル-L-グルタミン酸ナトリウムの洗浄力

吉田良之助・佐藤勝治・滝沢宏一・前田 隼紀

味の素株式会社中央研究所 (川崎市川崎区鈴木町 1-1)

Studies of Detergents Derived from Amino Acids. I. Detergencies of Sodium N-Acyl-L-glutamates

Ryōnosuke YOSHIDA, Shyōzi SATŌ, Kouichi TAKIZAWA and Itsutoshi MAEDA

The Central Research Laboratories Ajinomoto Co., Inc.

(Suzuki-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi)

Among many test methods of detergency of dishwashing detergent, the most practical method has been plate dish wash test (practical hand dish washing test). In this report, a new test method (method A) which consists of a simple operation and has sufficient accuracy was proposed. Some of the commercial dishwashing detergents were tested by method A and by plate dish wash test, and the results showed good coincidence. Moreover, sodium N-acyl-L-glutamates were evaluated by method A as surfactants for dish washing detergent. Detergencies of the mixtures of sodium N-oleoyl-L-glutamate and dimethylaurylamine oxide or coconut fatty acid-diethanolamide were better than those of the components. Detergencies of sodium N-oleoyl-L-glutamate containing organic salts were also measured.

1 緒 言

合成洗剤は野菜、食器、衣料などの洗浄に広く用いられているが、近年、洗剤の人体に対する安全性はもとより、環境保全への影響に対して関心が高まってきた¹⁾。野菜、食器用液体洗剤については、主に直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムが用いられているが、洗剤による主婦の手荒れの問題が発端となり、手荒れの少ない脂肪酸系の界面活性剤を主剤とする洗剤が登場した²⁾。このような情勢では毒性が少なく、生分解性の高い洗剤用界面活性剤が求められている。N-長鎖アシルアミノ酸は古くから知られており³⁾、アシラーゼにより分解されるので^{4)~6)}、環境保全に対し悪影響のないアニオン系界面活性剤と考えられ、歯みがきやシャンプーへの応用例がある^{7)~8)}。とくにN-長鎖アシル-L-グルタミン酸塩は皮膚のpHと同じ5.0~6.0ですぐれた界面活性能を示し^{9)~12)}、皮膚に対する刺激性が小さく¹³⁾、生分解性が高い¹⁴⁾界面活性剤であり、すでに固形洗剤に用いられているが^{15)~16)}、台所用液体洗剤にも利用できる可能性がある。食器の洗浄はマクロ的に汚れを100%落とすことが必要であり、一定量の洗剤でどれだけの食器が洗えるかが問題である。したがって、洗剤の評価には一定条件下でさらが何枚洗浄できるかを調べるさら洗い試験法が

重要である。

本報では、さら洗い試験法をモデルとし、一定量の洗剤で落とすことができる汚れの量と、洗剤のあわの安定性から評価し、比較的簡単な操作で、かつ再現性が高い洗浄力試験法を検討した。また、この方法を用いて、N-アシル-L-グルタミン酸ナトリウムの洗浄力を検討し、N-オレオイル-L-グルタミン酸ナトリウムとアルキルアミノキシドまたは脂肪酸アルキロールアミドとの間に台所用洗剤としての洗浄力の相乗効果を認め、さらにこれらの配合物にクエン酸ナトリウムを添加したときの洗浄力を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

N-オレオイル-L-グルタミン酸ナトリウム (アシル基の脂肪酸組成, C_{18:1} 97.8%, C_{18:2} 2.2%, OGS と略称) およびN-ココイル-L-グルタミン酸ナトリウム (アシル基の脂肪酸組成 (C₈ 3.3%, C₁₀ 7.7%, C₁₂ 57.8%, C₁₄ 18.1%, C₁₆ 8.7%, C₁₈ 3.6%, CGS) は竹原らの方法⁹⁾で、ジメチラウリルアミノキシド (AO) はHohらの方法¹⁷⁾にしたがって合成した。脂肪酸アルキロールアミド (FAA) はアミゾール CDE (CDE), アミゾール LDE (LDE) (川研ファインケミカル社製) を用いた。

また市販洗剤には直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS), A社製の市販台所用液体洗剤 (LAS系, 洗剤A), B社製の市販台所用液体洗剤 (LAS系, 洗剤B) およびC社製の市販台所用液体洗剤 (高級アルコール系, 洗剤C) を用いた。アミノ酸系液体洗剤には OGS と CDE の 1:1 混合物の 25% 水溶液 (洗剤D) を用いた。洗浄力試験には洗剤 3.4 ml を水 2 l に溶かした溶液を調製した。

汚れは、大豆油、牛脂および小麦粉 (3:2:5 重量比) を 40°C で混合し、オイルブルー 0.05% を添加し、着色して用いた。

2.2 洗浄力試験法 (A法)

直径 30 cm, 深さ 12 cm のプラスチック製洗いおけに、直径 20 cm の白色肉ざらを裏返しにし、ステンレス製の重し 4 個で固定した。所定の温度の洗剤水溶液 2 l を 70 cm の高さの分液漏斗から流下させあわ立てた。つぎに 8 g の汚れを表面に付着させたスポンジ (10×7×3.5 cm) の汚れ面をさらの中心部に密着させ、その上から定速かきまぜ機の羽根で押さえつけた。3 min かきまぜた後、新たに汚れをつけたスポンジと取り換えた。この操作を終点まで繰り返すと、スポンジの交換回数がさら洗い枚数に相当する。スポンジ交換の途中で終点となった場合は終点までのかきまぜ時間の合計を 3 min で除した商をさら洗い枚数とすることができる。終点は洗液の表面からあわが急激に減少した点を参考とし、あわが全部消失した点とした。

2.3 さらに洗い試験法 (従来法)

大豆油、牛脂、小麦粉を 3:2:5 の重量比に 40°C で混合し、オイルブルー 0.05% を加えて着色した汚れ 8 g を、直径 20 cm の白色肉ざらの表面に塗布し、4~5hr 放置した。所定の温度の洗剤水溶液 2 l を 70 cm の高さの分液漏斗から、直径 30 cm, 深さ 12 cm の洗いおけに流下させあわ立てた。汚れをつけたさらを洗いおけの中で、スポンジを用いて表面 20 回、裏面 5 回、円を描く

Fig. 1 Detergency test apparatus.

ようにゆるやかにまきまきして洗浄した。洗浄液の表面からあわが消失するまで洗浄を続け、洗ったさらの枚数をさら洗い枚数とした。

2.4 臨界ミセル濃度 (cmc) の測定

cmc の測定はローダミン 6 G を用いる色素法を採用した¹⁰⁾。

3 結果および考察

3.1 洗浄力試験条件の設定

さら洗い試験法 (以下従来法と略称) と比較しながら定速かきまぜ機とスポンジを用いて、洗浄条件を一定にし、再現性にすぐれ、個人差の少ない洗浄力試験法 (以下A法と略称) を検討した。洗浄力の表示は従来法のさら洗い枚数に対応するように条件設定した。

3.1.1 洗浄温度

0.035% の LAS 水溶液または市販台所用洗剤 3.4 ml を水 2 l に溶かし、所定温度で洗浄力を測定した。Table-1 にA法および従来法の測定結果を示した。洗浄液の温度を 10°C 高くするとさら洗い枚数が 1 枚増し、A法で 40°C で洗った枚数と、従来法で 30°C で洗った枚数がほぼ一致したので、A法の洗浄液の温度は 40°C と定めた。同じ温度で洗浄したとき、A法のさら洗い枚数が従来法のそれより小さい値を示したのは、A法の方が汚れの洗浄液への分散がよく、あわの消失が早いと思われる。

Table-1 Comparison with method A and plate wash test. (Number of plates washed)

Method	Method A ¹⁾			Plate wash test		
Temperature(°C)	30	40	50	30	40	50
LAS ²⁾	4.5	4.9	5.8	5~6	6	6
Detergent A	6.0	7.1	8.2	8	10	12~13
Detergent B	4.7	5.7	7.2	6~7	9	8~9
Detergent C	8.1	10.1	12.1	9	13	16

- 1) Soil 8 g/plate, Velocity of stirring 124 rpm. Soiled sponge was changed at intervals of 3 min.
- 2) LAS was tested at 0.035% aqueous solution.

3.1.2 かきまぜ速度と時間

かきまぜ速度を 45~200 rpm の間で変化させた結果 124~150 rpm が適当であり、しかもかきまぜ羽根でスポンジの押さえ方の強弱による洗浄枚数への影響はほと

Fig. 2 Relation between exchange intervals of soiled sponge and number of plates washed.

んど認められなかった。またスポンジの取り換えまでのかきまぜ時間と洗浄枚数の関係図 (Fig.-2) から、スポンジの取り換え間隔を 3 min としたが、洗浄枚数のバラツキは認められなかった。

3・1・3 汚 れ

大豆油、精製牛脂、小麦粉などとそれらの混合物を汚れとし、A法および従来法を比較検討した結果から、大豆油、牛脂、小麦粉 (3:2:5) の混合物を採用した。スポンジに付着させる汚れ量は 8~12g の間でさら洗い枚数の変化が少なかったので、汚れ量を 8g と定めた。

Table-2 Relation between soiles and number of plates washed by method A and plate wash test.

Soiles	Detergent A		Detergent B	
	Method A	Plate wash test	Method A	Plate wash test
Soy bean oil	>26	—	—	—
Tallow	20.5	—	—	—
Soy bean oil 6	18.2	22	14.3	13
Tallow 4				
Soy bean oil 3	7.0	8	5.6	5~6
Tallow 2				
Wheat flour 5				
Soy bean oil 3.6				
Tallow 2.4	9.2	11	6.7	9
Wheat flour 2				
Butter 1				
Mayonnaise 1

Fig.-3 Relation between grams of soil and number of plates washed.

3・1・4 個人差と再現性の検討

4人の実験者がそれぞれ2回ずつA法による洗浄力試験を行った結果を **Table-3** に示した。実験者間のデータのバラツキは比較的小さく、再現性もよいので充分洗浄力試験法として採用できる。

3・2 洗浄力試験法

台所用液体洗剤の評価法は台所用中性洗剤 JIS 試験法委員会、積極的に検討されたが、食器が陶磁器製、ガラス製、プラスチック製、金属性などと種類が多く、かつ汚れの種類も食用油、デンプン質、タンパク質、ある

Table-3 The difference among the individuals and reproducibility of results. (Number of plates washed by method A)

Detergents		A	B	C	D ¹⁾	LAS
Individuals						
P	1	6.8	5.8	9.5	8.6	4.3
	2	7.3	5.6	9.5	9.0	4.6
Q	1	6.6	6.5	8.9	8.9	4.8
	2	6.9	5.9	9.2	8.8	4.8
R	1	6.6	6.3	8.5		4.7
	2	7.1	5.0	9.0		5.0
S	1	7.1	5.7	10.1		4.9
	2	7.2	5.5	9.8		4.6
Average		7.0	5.8	9.3	8.8	4.7
Plate wash test		7~8	6~7	8~9	7~8	5~6

1) 25% Aqueous solution of OGS and CDE 1:1 mixture.

いはこれらの混合物または変性物などと多種多様であり、しかも被洗物に対する汚れの付着強度が異なるので基準の評価法が決定されていない¹⁸⁾。さらに実際の使用者は汚れの除去能と同時にあわ立ちまたはあわの持続性を重視するむきもあるので、ますます評価法の決定は困難である。

洗浄力の評価法は被洗物に汚れを塗布または浸せき汚染し、洗浄前後の重量変化を測定して除去率を求める方法たとえば顕微鏡のスライドガラスを使用する方法¹⁹⁾がある。一方、あわ立ち、あわの持続性を測定して洗浄力を間接的に評価する方法、たとえばさら洗い法によるあわの安定性を評価する方法がある。さら洗い法は一定条件下でさらが何枚洗えるかを試験する方法であり、比較的实际の洗浄に近い条件で評価することができるので、多くの方法が提案されている^{20)~24)}。しかし、これらの方法は、汚れのつけ方、洗浄時のまさつの強さ、まさつの仕方および終点の見わけ方など、さら洗い枚数に影響する要因が多く、しかもこれらは一定の条件に保つことが困難なため、データのバラツキが大きく、試験者は熟練を要した。これらの難点を解決するために、さら洗い法において、一定条件に保ち難い操作を一定条件に保ちやすい方法に置き換え、しかもさら洗い試験法に対応したさら洗い枚数として表示できる試験法の確立を目標とした。

さら洗い試験法では実際の洗浄に近い条件で洗剤を評価するため、試験の終点を見わけやすくするために、用いる汚れと容器が種々検討された。A法においても、従来法の結果と比較しながら、条件を設定した。

さら洗い試験法の洗浄過程を考えると、汚れたさらを洗う操作はスポンジとさらをまさつし、さらから一定量の汚れを洗液に供給し、同時に洗液をかきまぜてあわ立ちを保っていると見なすことができる。したがって、従

来法のさら洗い枚数は洗液に供給した汚れの量と考えられる。これはさら一枚分の汚れをスポンジにつけて、これとさらをまきつすることにより、汚れを洗液に供給する方式に置き換えることができる。また、洗浄操作中のかきまぜは定速かきまぜ機によりスポンジを回転させさらをまきつする方法に置き換えられる。このようにすれば、一定条件に保ち難い操作はすべて排除することができる。またこの方法によれば、終点のあわの消失する点も判定しやすくなり、洗いおけの表面からあわが急激に減少する点を終点とすることも可能である。Table-3には個人差と再現性について試験した結果を示したが、何れも従来法よりすぐれている。また試験に要する時間、手数も少ないので、新しい台所用液体洗剤の配合研究に有用と考え、N-アシル-L-グルタミン酸ナトリウムの洗浄力の検討に採用した。

3.3 N-アシル-L-グルタミン酸ナトリウムの洗浄力

3.3.1 N-アシル-L-グルタミン酸ナトリウムの cmc と洗浄力

野菜、食器洗い用液体洗剤は通常約 20% の LAS を含み、洗剤 1.7 ml を水 1 l に溶かして用いることになっているので、洗液中の LAS 濃度は約 0.035% になる。*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの cmc は 1.19 mmol/l²³⁾、0.04 % であるから、LAS 系洗剤はほぼ cmc 周辺の濃度で洗浄していることになる。N-ラウロイル-L-グルタミン酸ナトリウムの cmc は 10.6 mmol/l、0.41%、OGS は 3.3 mmol/l、0.14%¹⁰⁾ である。もし、LAS 系洗剤と同じ界面活性剤濃度の 0.035% で洗浄するとすれば、cmc の 1/4~1/10 の低濃度で洗浄することになる。一方、最近上市された脂肪酸系の洗剤は界面活性剤濃度 0.1% 前後で洗浄するように規定している。そこで、N-アシル-L-グルタミン酸ナトリウムを主剤とする洗剤の界面活性剤濃度と洗浄力の関係を調べた結果、0.07% において OGS は 8.3 枚、CGS は 8.0 枚であり、市販 LAS 系洗剤 (LAS 0.035%) の 5~10 枚とほぼ同等であった。したがって、LAS 系洗剤のほぼ 2 倍の濃度で洗浄すればよいことがわかった。

3.3.2 N-アシル-L-グルタミン酸ナトリウムに アルキルアミノオキシドおよび脂肪酸アルキロールアミドの配合効果

N-アシル-L-グルタミン酸ナトリウムの低濃度における洗浄力を向上させるために AO および FAA の配合を検討した。AO および FAA はあわ安定剤として知られとくに AO はアルキルエーテルサルフェートに 0.03 % 添加するとその効果が大きいことが知られている²³⁾。OGS、CGS に AO または FAA を種々の配合比で混合し、濃度 0.07% における洗浄力を比較した結果、洗浄力の向上が認められた。さらに OGS と種々の FAA を配合比をかえて、界面活性剤濃度 0.035% で洗浄力を調

べたところ、脂肪酸モノエタノールアミドおよび脂肪酸ジエタノールアミドのエチレンオキシド付加物には洗浄力向上の効果が認められなかったが、脂肪酸ジエタノールアミドがすぐれていることを認めた。

Table-4 Detergencies of the detergents composed of sodium N-acyl-L-glutamate, dimethyl-laurylamine oxide and coconut fatty acid diethanolamide.

Ratio of surfactants			Number of plates washed ¹⁾	
OGS	CGS	AO or CDE	AO	CDE
1	0	0	8.3 ²⁾	
1	0	1	17.9	15
1	1	0	7.3	
1	1	1	15.0	12.6
0	1	0	8.0 ²⁾	
0	1	1	17.4	9.5
0	0	1	16.4	10.4

1) Number of plates washed were measured at concentration of 0.07% surfactants by method A.

2) Control

Table-5 Detergencies of sodium N-oleoyl-L-glutamate blended with fatty acid alkanolamide.

Surfactants blended	Number of plates washed
Coconut fatty acid diethanolamide	2.8
Lauroyl diethanolamide	2.6
Coconut fatty acid monoethanolamide	1.8
Polyoxyethylene (5 mol) coconut fatty acid diethanolamide	0.8
Sodium N-oleoyl-L-glutamate (control)	1.0

Number of plates washed were measured at 0.035% solution of sodium N-oleoyl-L-glutamate and fatty acid alkanolamide (7:3) by method A.

一方、OGS に CDE を混合した系の cmc はそれぞれ単品の cmc より低い値を示した。一般に界面活性剤の

Fig-4 Critical micelle concentration of mixed sodium N-oleoyl-L-glutamate and coconut fatty acid diethanol amide.

Fig.-5 Relation between concentration of detergents and number of plates washed by method A.

洗浄力はcmcを境として大きく変化し、cmc以下の濃度では洗浄力が低いことが知られている²⁰⁾。OGSおよびCDEを混合した洗剤、市販洗剤の濃度と洗浄力の関係をFig.-5に示した。それぞれのcmc付近で洗浄力が急増しており、したがって、OGSとCDEの混合による洗浄力の向上はcmcの低下がその一因と考えられる。

3・3・3 N-アシル-L-グルタミン酸ナトリウムへ多価カルボン酸の添加効果

OGSにクエン酸三ナトリウムを添加するとcmcが2.0

Table-6 Detergencies of sodium N-oleoyl-L-glutamate with organic salts.

Organic salts added (0.0087%)	Sodium salts	Number of plates washed
Citric acid	mono	5.5
	di	7.6
	tri	8.1
Malic acid	mono	5.9
	di	7.8
Succinic acid	mono	4.4
	di	8.3
Nitrilo triacetic acid	mono	6.6
	di	7.3
	tri	7.2
Ethylenediamine-tetraacetic acid	di	5.7
	tri	8.2
Blank		5.6

Number of plates washed were measured at concentration of 0.035% sodium N-oleoyl-L-glutamate and coconut fatty acid diethanolamide (1:1 mixture).

mmol/lと低下する。OGSとCDEの1:1混合物に対し、界面活性剤の重量の1/4量の有機酸を加え、界面活性剤濃度0.035%の洗浄力を測った結果をTable-6に示した。ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、クエン酸、リンゴ酸の塩を加えると洗浄力が増し、しかも中和度の高い塩を加えた方が効果が大きいことがわかった。そこでこれらの塩の添加量と洗浄力の検討を行ったところ、界面活性剤の1/4量添加した場合が最も効率がよいことがわかった。

以上の結果から、N-アシル-L-グルタミン酸ナトリウムが適当な配合をすることにより、低濃度においても充分洗浄力を発揮することがわかった。

(昭和50年2月5日受理)

文 献

- 1) 日本油化学協会主催、第5回洗浄に関するシンポジウム 1973年10月3~4日
- 2) 官報第13902号、昭和48年4月28日、厚生省告示第98号
- 3) S. Bondi, *Biochem. Z.*, **17**, 543 (1909)
- 4) 亀田幸雄、豊浦悦子、薬誌, **72**, 402 (1952)
- 5) S. Utzino, T. Yoneya, T. Murachi, S. Yoshimoto *Ann.*, **607**, 190 (1957)
- 6) S. Nagai, *J. Biochem.*, **50**, 428 (1961)
- 7) L.S. Fosdick, J.C. Calandra, R.Q. Blackwall, J. H. Burrill, *J.D. Res.*, **32** (4), 486 (1953)
- 8) 石井睦雄、滝沢秀光、薄羽恭謙、石川一男、森本圭佑、秋葉一、油化学, **17**, 616 (1968)
- 9) M. Takehara, I. Yoshimura, K. Takizawa, R. Yoshida, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **49**, 157 (1972)
- 10) M. Takehara, H. Moriyuki, I. Yoshimura, R. Yoshida, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **49**, 143 (1972)
- 11) M. Takehara, H. Moriyuki, A. Arakawa, I. Yoshimura, R. Yoshida, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **50**, 227 (1973)
- 12) M. Takehara, I. Yoshimura, R. Yoshida, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **51**, 419 (1974)
- 13) 中山秀夫、原明弘、吉田良之助、日本皮膚科学会誌, **82**, 565 (1972)
- 14) 上村晃、日本農芸化学会関東支部会(新潟)昭和48年10月12日
- 15) R. Yoshida, Y. Usuba, I. Yoshimura, A. Shibue, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 投稿中
- 16) H. Nakayama, H. Hanaoka, A. Ohshiro, "Allergen Controlled System" Kanehara Shuppan Co. LTD. (1974) p. 4., p.29
- 17) G.L.K. Hoh, D.O. Barlow, A.F. Chadwick, D.B. Lake, S.R. Sheeran, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **40**, 268 (1963)
- 18) 日本油化学協会主催、第3回洗浄に関するシンポジウム、柏一郎、1971年10月6~7日
- 19) L.O. Leenerts, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **33**, 1191 (1956)
- 20) 荻野圭三、"合成洗剤の知識" 幸書房 (1968)
- 21) L.E. Weeks, J.C. Harris, E.L. Brown, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **31**, 254 (1954)
- 22) W.G. Mizuno, F.T. Lanner, J.L. Wilson, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **32**, 437 (1955)
- 23) プロクター & ギャンブル社、特許公告 昭 39-14979 (1964)
- 24) 加藤陽一、寺本澄夫、佐藤成美、油化学, **10**, 555 (1961)
- 25) 西一郎、今井怡知朗、笠井正威編"界面化学便覧" 産業図書(株) (1960) p. 129