報 文

合成洗剤中のリンの削減方法に関する研究
(通産省委託研究)

その 2 JIS テスト

荻野圭三^{*1}・皆川 基^{*2}・岩崎芳枝^{*3}・代田 忠^{*4}・
吉永フミ^{*5}・林 雅子^{*6}・矢部章彦^{*6}^{*1} 東京理科大学理工学部 (千葉県野田市山崎 2641)^{*2} 大阪市立大学生活科学部 (大阪市住吉区杉本町 459)^{*3} 東京学芸大学教育学部 (東京都小金井市貫井北町 4-1-1)^{*4} 工業技術院繊維高分子材料研究所 (茨城県筑波郡谷田部町東 1-1-4)^{*5} 東京家政学院大学 (東京都千代田区三番町 22)^{*6} お茶の水女子大学家政学部 (東京都文京区大塚 2-1-1)The Role of Phosphate Builders and Some Substitutes
in Laundry Detergents (Part 2)

A Single-cycle JIS Testing

(Committed from the Ministry of International Trade and Industry)

Keizo OGINO^{*1}, Motoi MINAGAWA^{*2}, Yoshie IWASAKI^{*3},
Tadashi SHIROTA^{*4}, Fumi YOSHINAGA^{*5}, Masako HAYASHI^{*6},
and Akihiko YABE^{*6}^{*1} Faculty of Science & Technology, Science University of Tokyo
(2641, Yamazaki, Noda)^{*2} Osaka City University (459, Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka)^{*3} Tokyo Gakugei University (4-1-1, Nukui-kita-machi, Koganei)^{*4} Research Institute for Polymers & Textiles, Agency of Industrial
Science & Technology (1-1-4, Higashi, Yatabe-cho, Tsukuba-gun,
Ibaraki)^{*5} Tokyo Kaseigakuin College (22, Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo)^{*6} Ochanomizu University (2-1-1, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo)

The JIS method for assessing the soil removal efficiency was used in this study in order to complement the Bundle test which is used as a practical method for assessing the efficiency of synthetic detergents for home laundry. In this study, sodium sulfate was used as the balance component in the JIS index detergent combination containing 17% sodium tripolyphosphate, and a comparative study was made on the soil removal efficiency of 6 different types of detergent powders for home laundry prepared by mixing reduced phosphates with substitutes, such as, zeolite and trisodium imidobissulfate (TSIS).

As a result it was found that the removal efficiency was definitely lowered when the amount of phosphate was reduced only, however, when the amount of phosphate was substituted by Zeolite, the lowering of the removal efficiency was not so pronounced. When the whole amount of phosphate was replaced by zeolite, the removal efficiency of the detergent was lower than when phosphate alone was used, although the Zeolite containing detergent exhibited some removal ability. When half of the amount of phosphate was replaced by TSIS, the removal efficiency was very near that of JIS index detergent, however, it is thought that confirmation by the Bundle test is necessary.

1 結 言

本実験はバンドルテストを補完することを目的として、JIS 法の洗浄力試験により、JIS 指標洗剤の配合系で、リン酸塩を硫酸ナトリウムで置換した試験用洗剤（3種）、リン酸塩をゼオライトに置換した試験用洗剤（2種）及びリン酸塩をイミドビス硫酸三ナトリウム（trisodium imidobissulfate: TSIS）に置換し削減した試験用洗剤（1種）の洗浄力を JIS 指標洗剤（17% のリン酸塩を含有する）と比較検討した。

2 JIS 法の洗浄力試験について

一般に天然汚れは着用者の人種、年齢、性別などの個人差、あるいは季節、地域、生活環境などによって種々様々であるので、洗浄力の正しい評価を得るためには、充分に管理された条件下で行わなければならないが、天然汚れによる洗浄力試験は洗剤の実用性能を評価する上に最も重要な方法とされている。

えり汚こう布による洗浄力試験法は日本で独自に考案され、その後日本油化学協会、ならびに日本石鹼洗剤工業会で種々検討が加えられた結果、衣料用合成洗剤 JIS K 3371-1976 の洗浄力評価法として採用されている¹⁾⁵⁾。

この試験法は主として家庭用の粉末・粒状の衣料用合成洗剤に適用範囲が規定されているが、洗剤間の洗浄力を比較する場合の再現性が良好である。

しかしえり汚こう布による JIS 法の洗浄力試験は累積洗浄（マルチ・サイクル）のバンドルテスト法と異なり、単に1回の洗浄（シングル・サイクル）であるので JIS 法の洗浄力試験で得られた結果についてはバンドルテスト法により再度確認する必要がある。

3 実 験

3.1 試 料

3.1.1 供試洗剤

供試洗剤としては実験室配合した7種（A～G 洗剤）を使用した（Table-1）。

3.1.2 えり汚こう布

試験布（JIS L 0803 染色堅ろう度試験用添付白布の綿布⁶⁾）を 11×13 cm に裁断し、裁断布2枚のそれぞれ短辺を布目の方向をそろえて縫い代 1 cm をとって縫い合わせ、えり布（11×24 cm）を作る。

このえり布を作業衣又はYシャツなどの着衣のえりの折目をまたいで、ボタン又は両面テープを用いて固定し、えり布を付けた着衣を 2～7 d 間着用して汚染させ、えり汚こうを作成する。

えり汚こう布を着衣から取り外し、えり汚こう布の中から縫い目を中心として左右均等に汚染されていると思われるものを選別し、汚れの程度に応じて大汚れ、中汚れ、及び小汚れの3段階に区分して、それぞれの段階のえり汚こう布を5枚ずつ、計 15 枚を用意した後、縫い代部の糸を抜いて2組に分け試験に用いる。

3.2 洗剤の組み合わせ

A洗剤（指標洗剤）と一対比較するため、下記の6種の組み合わせとした。

1. A洗剤とB洗剤
2. " C "
3. " D "
4. " E "
5. " F "
6. " G "

3.3 実施機関

大阪市立大学、東京理科大学、東京学芸大学、繊維高分子材料研究所、お茶の水女子大学及び東京家政学院大学の参加をもって昭和55年2～3月に実験を実施した。さらに各機関の判定基準の差異をなくすため、全えり汚こう布を繊維高分子材料研究所に集め、統一基準で判定を行った（昭和55年5月）。

Table-1 Formulation of the test detergents.

Detergent Component	A	B	C	D	E	F	G
LAS	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%
STPP ⁽¹⁾	17(9.84)	8.5(4.92)	0(0)	8.5(4.92)	4.25(2.46)	0(0)	8.5(4.92)
Zeolite	0	0	0	8.5	0	17	0
TSIS ⁽²⁾	0	0	0	0	0	0	8.5
Na-Silicate	5	5	5	5	5	5	5
Na-Carbonate	3	3	3	3	3	3	3
CMC	1	1	1	1	1	1	1
FBA ⁽³⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Moisture	8	8	8	8	8	8	8
Na-Sulfate	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance

Note. (1) Values in ( ) are shown as P₂O₅.

(2) Trisodium imidobissulfate

(3) Identified in JIS K 3371

Research organization	Abbreviation
Osaka City University	O.C.U.
Science University of Tokyo	S.T.
Tokyo Gakugei University	T.G.U.
Research Institute for Polymers and Textiles	R.I.P.T.
Ochanomizu University	O.U.
Tokyo Kaseigakuin College	T.K.C.

3.4 洗浄方法

15 枚のえり汚こう布の 1 組は 30°C の指標洗剤溶液 1 l 中に、他の 1 組は 30°C の試料溶液 1 l 中に入れて、かき混ぜ式洗浄力試験機を用いて 10 min 洗浄する。

洗浄試験機：かき混ぜ式洗浄力試験機 (120 rpm)

洗剤濃度：0.133%

洗浄温度・時間：30°C, 10 min

使用水：5°DH (CaCl₂ 133 mg/l 調製)

すすぎ：3 min, 2 回繰り返す

すすぎが終了したえり汚こう布は風乾後、対称の布を再び短辺部で接合し、アイロン仕上げを行って洗浄力の判定に供する。

3.5 洗浄力の評価

3.5.1 判定方法

試験操作が終了した 15 枚のえり汚こう布を白紙上に記号順に配列し、JIS Z 8723 (表面色の比較方法)⁷⁾ の 6 に準じて、一対のえり汚こう布を左右見比べながら 1 枚ずつ、15 枚のえり汚こう布について汚れ落ちの程度を肉眼で判定する。この判定は 3 人の判定者がそれぞれ行う。

3.5.2 判定基準

A 洗剤 (指標洗剤) で洗浄したえり汚こう布の汚れ落ちの程度に対して、B, C, D, E, F 及び G 洗剤で洗浄したえり汚こう布の汚れ落ちの程度を下記の基準で判定する。

- 明らかに劣る場合…………… -2
- やや劣る場合…………… -1
- ほとんど差がない場合…………… 0
- ややまさる場合…………… +1
- 明らかにまさる場合…………… +2

3.5.3 結果の解析及び判定

15 枚の洗浄布について評価された結果は必ず Scheffé の一対比較法変法 (JIS K 3371 に記載) により判定結果を統計的に処理する。

4 結 果

4.1 各機関による判定結果

各機関による判定結果に基づき、統計処理した結果を Fig. 1~6 に示す。

Fig.-1 Comparison of detergents A with B at each organization.

Fig.-2 Comparison of detergents A with C at each organization.

Fig.-3 Comparison of detergents A with D at each organization.

Fig.-5 Comparison of detergents A with F at each organization.

Fig.-4 Comparison of detergents A with E at each organization.

Fig.-6 Comparison of detergents A with G at each organization.

4.2 統一判定基準による判定結果

各機関の判定基準の差異をなくすため洗浄後のえり汚こう布を繊維高分子材料研究所に集め統一した判定基準により判定した。この判定結果に基づいて統計処理した結果の内全機関合計したものを Fig.-7 に示す。

Fig.-7 Over-all comparison of 7 detergents for 6 organizations.

4.3 補足実験結果

4.3.1 供試洗剤

供試洗剤としては JIS K 3371 洗浄力判定用指標洗剤の組成を基本とし、Table-2 に示す実験室配合した 3 品種を使用した。

Table-2 Formulation of the test detergents.

Detergent Component	A	G	H
LAS	15%	15%	15%
STPP	17(9.84)	8.5(4.92)	8.5(4.92)
TSIS	—	8.5	—
Na-Silicate	5	5	5
Na-Carbonate	3	3	11.5
CMC	1	1	1
Moisture	8	8	8
Na-Sulfate	48.79	49.89	49.89

4.3.2 アルカリ成分溶液の pH

リン酸塩ならびにリン酸塩と置換するアルカリ成分溶液の pH を Table-3 に示す。

Table-3 pH of the alkaline component solution.

Conc.	0.0113%	0.05%	0.10%
Component			
Na-Carbonate	10.49	10.87	11.00
STPP	9.66	9.81	9.81
TSIS	10.11	10.47	10.61

4.3.3 洗浄前・後の洗剤溶液の pH

リン酸塩ならびにリン酸塩の半量を TSIS、炭酸ナトリウムで置換した洗剤溶液の pH を Table-4 に示す。

Table-4 The pH of formulated detergent solutions.

Det.	Before washing	After washing
A	10.06	8.82
G	10.18	9.15
H	10.39	9.63

4.3.4 判定結果

判定結果に基づき統計処理した結果を Fig.-8, 9 に示す。

Fig.-8 Comparison of detergent A vs. H.

Fig.-9 Comparison of detergent G vs. H.

5 考 察

リン酸塩を 17% 配合した A 洗剤 (JIS 指標洗剤) の配合系においてリン酸塩を硫酸ナトリウムに置換して削減した E 洗剤 (STPP 4.25%) あるいは無リン化した C 洗剤 (STPP 0%) では著しく洗浄力を低下することが認められる。またリン酸塩を半量に削減した B 洗剤 (STPP 8.5%) も有意差のない場合もあるが、A 洗剤 (STPP 17%) に比し洗浄力は低下する傾向がある。

したがって洗剤中のリン酸塩は洗浄力に大きく貢献しており、洗浄力を現状の高い水準で維持するためには、単純にリン酸塩を削減することはできない。

つぎに A 洗剤 (JIS 指標洗剤) 中のリン酸塩を A 型ゼオライト (アルミノケイ酸ナトリウム, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) で半量置換した D 洗剤 (STPP 8.5%, ゼオライト 8.5%) あるいは半量置換した F 洗剤 (STPP 0%, ゼオライト 17%) と A 洗剤 (STPP 17%) とを比較すると、統計処理的には有意差のある場合もあるが、全体的に見て硫酸ナトリウム置換でリン酸塩を削減した B 洗剤 (STPP 8.5%), E 洗剤 (STPP 4.25%), F 洗剤 (STPP 0%) より洗浄力は良好であり、A 洗剤 (STPP 17%) に近似した洗浄力を示す。

したがって A 型ゼオライトはリン酸塩ほどではないが、明らかに洗浄力の向上効果を示すことが認められる。また A 洗剤 (JIS 指標洗剤) 中のリン酸塩を TSIS⁹⁾ で半量置換した G 洗剤 (STPP 8.5%, TSIS 8.5%) のみを検討したところ A 洗剤 (STPP 17%) に近似した洗浄力を示した。

(NaO₃S)₂NNa
TSIS

そこでA洗剤 (JIS 指標洗剤) 中のリン酸塩を TSIS で半量置換したG洗剤 (STPP 8.5%, TSIS 8.5%) あるいは炭酸ナトリウムで半量置換したH洗剤 (STPP 8.5%, Na₂CO₃ 11.5%) とA洗剤 (STPP 17%) とを比較すると, 統計处理的には有意差のある場合もあるが, 全体的に見てG洗剤及びH洗剤はA洗剤 (STPP 17%) に近似した洗浄力を示すことが認められる。

したがってアルカリ分の比較的小さい JIS 指標洗剤の配合系においては TSIS のアルカリ効果がかなり洗浄力に影響したものとも考えられる。なお JIS 法の洗浄力試験は累積洗浄のバンドルテスト法と異なり, 単に1回の洗浄で得られた結果であるので, 更にバンドルテスト法による確認が必要と思われる。

また各機関による判定結果と同一判定機関による判定結果は同じ傾向を示すので, 両者を総合して考察した。

以上のように 17% のリン酸塩を含む JIS 指標洗剤 (A洗剤) の配合系洗剤 (B, C, D, E, F, G 洗剤) を用い, えり汚こう布を規定条件 (JIS K 3371) 下で, 洗浄すると, リン酸塩を硫酸ナトリウムに置換して削減したB洗剤, E洗剤及びC洗剤では洗浄性能面に低下が認められる。

またリン酸塩の削減分をA型ゼオライト及び TSIS で置換したD洗剤及びG洗剤では洗浄性能の低下にかなりの抑制が認められ, A洗剤に比し有意差のない場合もあるが, リン酸塩をA型ゼオライトに全量代替したF洗剤ではリン酸塩の洗浄性を補完することができない。

リン酸塩の削減化にあたってはその他の代替成分や商品化に付随して発生する安全性, 環境への影響など種々

の問題について今後も十分な検討が必要とされる。

(昭和55年10月20日受理)

第1報 表-1 に示した使用洗剤の配合は, 製品としたあと分析の結果, 下表の通りであった。

Appendix
Results of chemical analysis of the detergents used for the multi-cycle bundle testing.

Detergent Component	A	B	C	D
LAS-Na ⁽¹⁾	15.6(%)	15.0(%)	15.3(%)	15.5(%)
Phosphate ⁽²⁾	16.5(9.7)	8.2(4.8)	—	8.3(4.9)
Zeolite	—	—	—	7.8
Silicate ⁽³⁾	4.7	4.7	4.8	4.8
Na ₂ CO ₃ ⁽⁴⁾	3.1	2.9	3.2	3.2
FBA	0.50	0.47	0.45	0.46
Moisture ⁽⁵⁾	4.9	3.6	3.1	4.2
Na-Sulfate	Balance	Balance	Balance	Balance

Analytical method :

- (1) JIS K 3362 5.3.3   (4) JIS K 3362 5.14.1
(2) JIS K 3362 5.11   (5) JIS K 3362 5.17.1
(3) JIS K 3362 5.12

文 献

- 1) 近藤邦成他3名, 油化学, **17**, 31 (1968)
- 2) 日本油化学協会洗浄研究部会, 合成洗剤洗浄力評価法に関する合同実験結果 (1974)
- 3) 日本石鹼洗剤工業会, 合成洗剤のリン酸塩含有量と洗浄力に関する研究 (1976)
- 4) 藤井富美子, “洗剤・界面活性剤の問題点を考える” 大阪工研協会 (1977) p. 47
- 5) JIS K 3371
- 6) JIS L 0803
- 7) JIS Z 8723
- 8) 伊藤幸夫, 安本義郎, 日化, **1975**, 1160

訂 正

油化学 Vol. 30, 108 (1981)

本報 その1 左段上 8~9 行を削除します。