報 文

新しい人工汚こう布に関する研究(第1報)

タンパク質を配合した人工汚こう布の汚こう
組成及び調製方法の研究

奥村 統・徳山清孝・阪谷武信・鶴田康生

ライオン株式会社 第二開発研究所(東京都江戸川区平井 7-13-12)

Study on the Improved Artificially Soiled Cloth. I.

An Examination about the Composition and the Preparation
of the Improved Artificially Soiled Cloth Containing ProteinOsamu OKUMURA, Kiyotaka TOKUYAMA,
Takenobu SAKATANI and Yasuo TSURUTADevelopment Laboratory II, Lion Corporation
(13-12, Hirai 7-chome, Edogawa-ku, Tokyo)

We developed an improved artificially soiled cloth by introducing a new method, which we called as an aqueous dispersion method.

Cotton cloth was dipped in the water in which oily soil, protein(gelatin), carbon black and clay had been dispersed. This clay, called as red-yellow diluvium, is developed on the diluvial upland in the Tokai district and is a typical diluvium in Japan. We chose it among many types of clay in Japan. After impregnating, the soiled cloth was squeezed by being passed through rubber-rollers, and then, in order to denaturalize protein, it was heated at 105°C for 30 min. We examined the behavior of soil removal from this artificially soiled cloth comparing with naturally soiled collar cloth and other artificially soiled cloth prepared from Hitachi-Lion dry method and organic solvent method.

We found that the new artificially soiled cloth behaved similarly to naturally soiled collar cloth under various washing conditions such as washing temperature, water hardness and polyphosphate dosage, and, furthermore, had an excellent sensitivity for evaluating detergency of some heavy duty powder detergents on the market.

1 結 言

汚れた衣類を洗淨するという操作は、ミクロ的には、汚こう(垢)・繊維・洗剤間の複雑な界面現象の応用であるから、種々の洗剤の洗淨力を正しく評価するときには、使用する汚こうの性質が重要な影響力を持っている。したがって、洗剤の洗淨力の評価には、人間の通常の生活で汚れた衣類を用いることが理想である。市販洗剤の洗淨力を一定の水準以上に保持するため、JIS K 3371 にもえりあか布法が採用されているし、洗剤メーカーでも、新しい洗剤は開発の最終段階に、着用衣類を用いたバンドル・テスト¹⁾による性能の確認を必ず採り入れている。

しかしながら、多量の天然汚こう布を迅速に用意する

ことは極めて困難であるし、洗淨率の判定には相当の熟練を要する。また、天然汚こう布には個人差²⁾や地域差、季節変動³⁾があり、同じ洗剤が常に同じ洗淨力を示すとは限らないという問題もある。個人差については、すべて異なった人から得た汚こう布を用いて、1回の洗淨実験に使用する汚こう布の数を増やすことで実質的にカバーできるが、地域差や季節変動を現実的な方法でカバーすることは不可能である。そのため、界面活性剤やビルダーなどの洗剤成分の基礎的なスクリーニング段階のように、大量の汚こう布を必要とする実験には、天然汚こう布と類似した挙動を示す人工汚こう布が不可欠になる。

しかし、これまでも多数の人工汚こう布が研究・開発⁴⁾されて来たものの、広い範囲の洗淨条件で天然汚こ

う布の挙動と常に相関性のある人工汚こう布は得られていない。強い要望があるにもかかわらず、それに応える技術が開発されなかった理由を、著者は次のように考えた。

従来の人工汚こう布の開発には、大別して二つの方向があった。一つは、天然汚こう布の汚こうの組成や付着状態を徹底的に分析して、それを人工的に忠実に再現しようとするものである。しかしこの方法には、凝れば凝るほど天然汚こう布と同じ困難性にぶつかるという矛盾があるし、そもそも、だれから、いつ採取した天然汚こう布をモデルにするかが問題である。また、「忠実な再現」にも限界がある。例えば、汚こう中の有機成分は精密に分析可能⁹⁾になっているものの、無機成分は元素分析が可能¹⁰⁾なだけである。そこで実際には試薬のカオリンやベントナイト¹⁾、酸化鉄²⁾などで代用してしまうことが多かった。

ところが、無機成分の大部分を占めている、土じょう(壤)由来の微粒子の性質はそれを構成している粘土鉱物類の性状に支配される。したがって鉱物類の含有比がわからないと、元素比を分析しても価値が低い。汚こう布の洗浄率は、洗浄前後のテスト布の反射率から算出するので、着色成分のほとんどを占めている無機成分の除去率の影響を強く受ける。そして、電解質や界面活性剤を添加したときに、水中での微粒子の分散・凝集挙動が鉱物の種類によって著しく異なること⁹⁾を考えれば、汚こうの無機成分中の粘土鉱物の同定・定量ができていないことは、「忠実な再現」路線の致命的な欠陥である。

また、いつでもどこでも均質なものを、という人工汚こう布の目的からいって、いかに「忠実」であるとはいっても、掃除機で捕集した室内じんあい(塵芥)を使う¹⁰⁾などということは論外である。

人工汚こう布を開発して行くもう一つの方向は、天然汚こう布の組成にはとらわれずに、洗浄時の挙動の類似性だけを追求しようとするものである。日本油化学協会(以下油化協と略記)法人工汚こう布はその一例であり、主として硬化牛脂、流動パラフィン及びカーボンブラックから成るその組成は、天然汚こう布の組成とは全く異なっているが、電気洗たく機の機械力の優劣に関しては、天然汚こう布と一致した結果を示すものとされている¹¹⁾。しかし、天然汚こう布の汚こう組成や付着状態と全くかけ離れたものが、広い範囲の洗浄条件にわたって天然汚こう布と同じ挙動を示すとは考え難い。上記の油化協汚こう布も、リン酸塩ビルダーに対しては極めて鈍感であることは広く知られている¹²⁾。

上記のような研究の方向の中から、多数の人工汚こう布が開発されて来た。洗剤の洗浄力測定用として広く使われている人工汚こう布に、日立・ライオン法人工汚こう布¹³⁾がある。これは、天然のえりあか布の汚こう成分

分析値と類似した有機汚こう成分を溶融し、そこへ焼成した関東ロームとカーボンブラックとを加えて練り合わせ、ペースト状にしてから綿ブロードに塗布する乾式人工汚こう布である。有機汚こう成分と関東ロームとがほぼ等量ずつ配合されていて、えりあか布の汚こう組成とはかなり異なるが、顕微鏡で観察した汚こうの付着状態はえりあか布と似ており、また、常温での洗浄では、各種ビルダーの効果や洗浄用水の硬度の影響などについてえりあか布と一致した挙動を示す。

この人工汚こう布の欠点は、調製に熟練を要することと、洗浄浴温度が 30℃ を超えるとえりあか布とは著しく異なった挙動をとることである¹⁴⁾。特に後者は、洗剤の洗浄力の温度依存性を調べる場合に致命的な欠点である。最近、その欠点を理解せずに、この乾式人工汚こう布を用いて、合成洗剤やセッケンの洗浄温度効果を比較した実験¹⁵⁾の散見することは極めて遺憾である。要するに、日立・ライオン法汚こう布もある意味での単機能評価用であり、汎用型ではない。

上記の日立・ライオン法人工汚こう布が、市販洗剤の洗浄力評価用として使われることが多かったのに対して、有機溶媒を用いる湿式人工汚こう布は、多量の汚こう布を必要とするビルダーのスクリーニング・テストなどに使われて来た。湿式(有機溶媒法)人工汚こう布は、四塩化炭素などの有機溶媒に有機汚こう成分を溶解し、そこへ無機汚こう成分を分散させて汚染浴を作り、布を浸せきして汚こうを吸着させて作る。均一な汚こう布が得られることから、多種類のもの¹⁶⁾が研究され、その汚こうの組成も多種多様である。

この有機溶媒法人工汚こう布の共通の欠点は、汚こう成分にタンパク質を添加できないことである。天然汚こう中には 10% またはそれ以上のタンパク質が含まれていること^{17),18)}、洗剤にタンパク質分解酵素を配合することによって天然汚こう布に対する洗浄力が向上すること¹⁹⁾、タンパク質は界面活性剤と複合体を形成して洗浄現象に複雑な影響を及ぼすこと²⁰⁾、などは広く知られている。その点からも、タンパク質成分を添加できないということは無視できない短所である。また、天然えりあか布では汚こうが布に付着する際に、多寡はともかく、必ず「汗」が介在しているという常識からいって、液体は有機溶媒のみで、水分を全く使わない調製法であるということも難点である。したがって、この有機溶媒法人工汚こう布も汎用型とは言い難い。事実、界面活性剤やアルカリ・ビルダーを一定のままで、キレート性ビルダーの性能を比較するといった単機能評価用に使われていることが多い。

すなわち、従来の人工汚こう布に共通の欠点は、

- 1) 汚こうの組成に関しては、無機成分(特に土じょう成分)とタンパク質成分とに対する配慮が不足し

ていること。

2) 汚こうの付着機構に関しては、「汗」という「水分」の存在を無視していること。

であると著者らは考えた。そして、そのような認識の上に立って、汎用型の新しい人工汚こう布を、次のような基本方針の下に開発することとした。

まず、目的とする新しい人工汚こう布は、広い範囲の洗浄条件下で、天然汚こう布、特にえりあか布と一致した挙動を示すものでなければならないということ。つまり、温度や硬度などの洗浄浴の条件の影響、セッケンを含めた種々の界面活性剤や、ゼオライトを含めた各種ビルダーや酵素などの洗剤成分の影響を検討する基礎的なスクリーニング・テストに適したものにすることである。このテストこそが、天然汚こう布を使っていたのではとうてい不可能であり、かつ、研究者にとっては不可欠な作業だからである。と同時に、天然汚こう布を用いては現実には不可能な、多種類の洗剤の洗浄力比較についても、その簡易テスト用として使用可能な性能にする必要がある。

次に、人工汚こう布の汚こう組成については、従来は等閑に付されていた、無機汚こう中の土じょう成分の選択に十分な配慮をするとともに、タンパク質成分を必ず添加するという。まず土じょう成分については、日本各地の種々の土じょうを広く探索し、常に一定の性状の試料が容易に入手できるという条件を満たすものの中から、目的とする人工汚こう布の性能に適した土じょうを選ぶこととする。

タンパク質成分に関しては、均質で入手容易な各種試薬タンパク質を探索して、その内で安定な汚染浴を作れるものを選び、それを適当な処理で変性させる²¹⁾こととする。タンパク質の配合量や、油性有機汚こう成分の組成、配合量は、天然えりあか布の平均的な分析値に準拠する。そして、さらに重要なことは、有機溶媒を用いずに、上記の各成分を水中に乳化または懸濁させた汚染浴を作ること。

上に述べたような考え方は、その一つ一つをとり上げれば従来も検討されてなかった訳ではない。例えば、タンパク質を配合した人工汚こう布としては EMPA 116 試験布²²⁾が著名である。しかし、この試験布は洗剤用酵素の効果判定用に使われることはあっても、通常の市販洗剤のテスト用に使われたことは聞いていない。

著者らはそうした考え方の上に立って、従来の人工汚こう布に無い、優れた性能を持った新しい汚こう布を開発したので、汚こうの組成や汚こう布の調製法、性能について報告する。

2 実 験

2.1 試料

2.1.1 試験布

油化協指定 60 番綿布及び鐘紡株式会社製 100 番綿ブロードを用いた。

2.1.2 油性有機汚こう成分

市販の試薬 1 級品を用いた。

2.1.3 タンパク質汚こう成分

卵白は市販鶏卵から分取して、牛乳は市乳をそのまま用いた。カゼインはメルク社製ミルクカゼイン(粉末)を、ゼラチンはメルク社製粉末ゼラチン及び関東化学社製粉末ゼラチンを用いた。

2.1.4 カーボンブラック

玉川圧縮 C 級カーボンブラック(旧・油化協指定品)及び多田カーボン(現・油化協指定品)を用いた。

2.1.5 どろ汚こう成分

Fig-1 に日本の主要土じょうの分布図²³⁾を示す。面

Fig-1 Distribution map of soils in Japan.

積からいえば林地が最も広く、居住人口からいえば沖積地の上に住んでいる人が最も多い。しかし、林地は都市から離れているうえに、その土じょう(forest soil)の性状は地域的、局所的なバラエティーに富み、常に均質で、容易に入手できるという必要条件を満たさない。また、沖積地はほとんどがアスファルトに覆われていて、その土じょう(alluvial soil)も入手が難しい。それに対して黒ボク土(Ando soil)と赤黄色土(red-yellow soil)

とは大都市近郊に分布していて、均質なものが容易に入手できるし、その性状も農芸化学、土壌化学方面からよく研究されている。今回は、関東地方から採取した 6 種類の黒ボク土と、静岡県及び兵庫県から採取した 2 種類の赤黄色土とを試料に用いた。

採取した土壌試料を水に懸濁し、目開き 74 μm のふるいを通過させてれき(礫)や草根木皮を取り除いた後、風乾した。それをさらに 200°C で 1 昼夜乾燥した上、インパクト型微粉砕機で解砕してどろ汚こう成分とした。

2.1.6 界面活性剤

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 LAS-Na と略記) は JIS K 3371 に準拠したもの、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム (同, AOS-Na) は平均分子量 340, アルキルエトキシ硫酸ナトリウム (同, AES-Na) は平均分子量 428, 平均 EO 含有量 31%, ポリオキシエチレンアルキルエーテル (同, POE) は平均分子量 512, 平均 EO 含有量 69% のものを用いた。

2.1.7 ビルダ

いずれも、市販の試薬 1 級品を用いた。

2.2 汚こう組成

実験に用いた種々の汚こう組成の一覧表を、Table-1 に示す。

2.3 汚こう布の調製方法

2.3.1 どろ汚れ人工汚こう布

水道水 1 l にどろ汚こう 30 g を投入し、超音波振動

で 10 min 分散した後、浴をかくはんしながら 10 cm $\times$ 20 cm の油化協綿布を浸せきしてどろを付着させた。布をとり出し、ゴム製 2 本ロールで軽く絞ってから 1 昼夜風乾した後、清浄なスポンジで汚染布の表裏を各 20 回ずつラビングした。これを 5 cm $\times$ 5 cm に裁断し、反射率 40% $\pm$ 2% のものを洗浄実験に供した。

2.3.2 日立・ライオン法乾式人工汚こう布

角田らの方法¹³⁾に準拠した。

2.3.3 有機溶媒法湿式人工汚こう布

B 組成または C 組成の汚こう成分 20 g を 1 kg の四塩化炭素中に 20 min の超音波振動で溶解、分散した。この汚染浴に 10 cm $\times$ 20 cm の鐘紡綿ブロードを浸せきして汚染させ、布を取り出して風乾してから、汚染布の両面を左右 25 回ずつスポンジでラビングし、5 cm $\times$ 5 cm に裁断してから、反射率 42% $\pm$ 2% の範囲内にあるものを洗浄実験に供した。

2.3.4 水を分散媒とした、タンパク質配合湿式人工汚こう布

40°C の水道水 950 ml にタンパク質 3.5 g (乾量基準) を溶解し、玉川カーボン 0.5 g または多田カーボン 0.2 g を添加してポリトロン*¹ で分散した。そこへどろ汚こう成分 15.0 g を加えて分散し、さらに D 組成の油性汚こう成分 31.5 g を加えて乳化して、安定な汚染浴を作った。この汚染浴中に 10 cm $\times$ 20 cm の油化協綿布を浸せきし、どろ汚こう成分が沈殿しないようにかきま

Table-1

Preparation Composition code		Dry method		Wet method	
		Hitachi-Lion method	Organic solvent method		Aqueous dispersion method
Component		A	B	C	D
Organic component	Oily component				
	Myristic acid	8.3%	13.35%	—	—
	Oleic acid	8.3	13.35	24.5%	28.3%
	Tristearin	8.3	13.35	—	—
	Triolein	8.3	13.35	20.9	15.6
	Cholesterol stearate	1.1	1.8	—	—
	Cholesterol oleate	—	—	16.0	12.2
	Paraffin wax	5.5	8.8	—	—
	Liquid paraffin	—	—	3.1	2.5
	Squalene	5.5	8.8	3.1	2.5
	Cholesterol	4.4	7.0	2.1	1.6
Protein component		—	—	—	7.0
Total organic		49.8	79.8	69.7	69.7
Inorganic component	Carbon black	Tamagawa 0.5	Tamagawa 0.5	Tamagawa 0.5	Tamagawa or Tado 0.5 0.2
	Clay component	Kanto loam 49.7	Kanto loam 19.7	Kanto loam or diluvium* 29.8	Diluvium* 29.8
mp of oily component		57	57	3	3

* "Diluvium" means red-yellow soil developed on the diluvial upland.

*¹ スイス KINEMATICA 社製の強力な乳化・分散装置

ぜながら布に汚こうを十分に付着させてから引き上げ、ゴム製2本ロールで水を絞ると同時に汚こう付着量を均一化した。汚こう布を約30 min ないし1 h 風乾して、布の2.0 倍量ないし2.3 倍量の水が残っている状態になってから105°C の乾燥器に入れ、30 min 加熱して汚こう中のタンパク質を変性させた。以下、2・3・3 と同様にラビング、裁断、選別して供試した。

2・3・5 えりあか天然汚こう布

JIS K 3371 に準拠した。

2・4 洗浄方法

洗浄装置として、U.S. Testing 社製のTerg-O-tometerを用い、洗浄そうに水 900 ml を注ぎ、所定の洗剤を溶解させておく。

人工汚こう布の場合は、汚こう布 10 枚と、その汚こう布の汚こう組成中の油性汚こう成分（どろ汚れ汚こう布の場合はD組成）を1枚あたり 60 mg 付着させたセバム布3枚、及び、メリヤス布で布の総量を 30 g に調整した。布を洗浄そうに投入し、回転数は 120 rpm で、洗浄及びすすぎはそれぞれ 10 min, 3 min とした。

えりあか天然汚こう布の場合は、半裁したえりあか布 20 枚（約 30 g）だけを用い、他はすべて人工汚こう布の場合と同様に行った。

なお、洗浄浴の温度、硬度を変える実験を除いては、浴温 25°C、硬度 3°DH で洗浄した。

2・5 洗浄率の算出法

試験布や清浄布の反射率は西独 Carl Zeiss 社製 Elre=pho 反射率計で測定した。

下記の Kubelka-Munk 式により反射率から求められた K/S 値と、布に付着している着色汚こう量とは相関性が高いとされている²⁴⁾。

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}, \text{ ここで } R \text{ は反射率}$$

洗浄した人工汚こう布の洗浄率 [%] は、 K/S を用いた次式から算出した。

洗浄率 [%]

$$= \frac{(\text{汚こう布の } K/S) - (\text{洗浄布の } K/S)}{(\text{汚こう布の } K/S) - (\text{清浄布の } K/S)} \times 100$$

えりあか布の洗浄力指数は、JIS K 3371 及びその解説書に準拠して算出した。ただし、指標洗剤は、それぞれの組み合わせの中で適宜選出した。

2・6 無機汚こう付着量の測定法

試験布を 600°C の電気炉で 5 h 灰化し、その灰分重量から清浄布の灰分重量をさし引いて算出した。

3 実験結果及び考察

3・1 各種土じょうの鉱物組成

採取した土じょうを水に懸濁し、目開き 74 μm のふるいを通した後、風乾した試料の粉末法X線回折のチャートを Fig.-2 に示す。

H: Halloysite or Meta-halloysite F: Feldspar
Q: Quartz C: Cristobalite G: Gibbsite
K: Kaolinite V: Vermiculite

Fig.-2 X-ray diffraction charts of various mud soils.

黒ボク土はたい積した火山灰が風化したもので、東日本及び九州地方の主要土じょうである。主成分は、非晶質粘土鉱物のアロフェンであることが特徴²⁵⁾で、結晶性鉱物としては石英が主である。関東ローム (kanto-loam) は関東地方に広く分布する典型的な黒ボク土で、たい積時期や同伴鉱物の少しずつ異なる立川、武蔵野、下末吉、多摩の各層が知られている。今回の試料は、神奈川県川崎市郊外の多摩丘陵から採取したものである。下末吉層は石英のほかにハロイサイト (halloysite) や長石 (feldspar) などの結晶性鉱物をやや多く含んでいた。多摩層には結晶性鉱物が少なく、他の2層はその中間であった。

関東地方北部や三重県に分布する黒ボク土は、黒色火山灰土じょう (black volcanic ash soil) とか狭義の黒ボク土ともいわれ、関東ロームより著しく黒かった。これは腐植が多いためとされている²⁵⁾。試料は茨城県水戸市郊外の同県農業試験場の畑及び同地那珂川の河岸段丘上の水田から採取したものである。水田の土じょうは河成沖積土 (river alluvial soil) としての性格を有しており、天然の水は(簾)を受けているために畑の土じょうより粒子が細かった。

赤黄色土は西日本の都市近郊の主要土じょうであり、熱帯地方のラテライトに似た外観、すなわち、鮮明な赤黄色を示す。これはヘマタイト(赤色)、ゲータイト(黄色)といった和水酸化鉄を多く含むためである²⁵⁾。黒ボ

ク土よりも古い土じょうであり、洪積世の間氷期の温暖な気候下に強い風化、溶脱作用を受けて生成された。東海地方の牧ヶ原、三方ヶ原、高師ヶ原などの洪積台地上の赤黄色土 (red-yellow soil developed on the diluvial upland) は、日本の代表的な洪積土じょうである。試料は静岡県浜松市郊外の同県農業試験場機械営農部場内から採取したものである。カオリナイト (kaolinite) やハロサイトのような 1:1 型粘土鉱物、パーミキュライト (vermiculite)、石英などの結晶性鉱物を多量に含み、黄色に近い赤黄色土であった。

瀬戸内海沿岸や山陰地方の赤黄色土は花こう岩が風化した土じょう (red-yellow soil derived from granite) で、試料は兵庫県朝来郡和田山町の同県農業総合センター但馬分場内の果樹園から採取したものである。洪積土じょうに比べて、結晶性鉱物は種類、量ともに少なく、また、色調も赤色が強かった。

3.2 無機汚こう付着量と反射率、 K/S 値との関係

水を分散媒としたタンパク質 (この場合はゼラチン) 配合人工汚こう布及び B 組成の汚こうを用いた有機溶媒法人工汚こう布について、種々の濃度で汚こうを付着させたときの無機汚こう付着量と反射率、 K/S 値との関係を Fig.-3 に示す。2 種類の人工汚こう布とも、汚こう

Fig.-3 Relation between residual inorganic soil on the cloth and K/S value or R value.

付着量と K/S 値とは良い直線関係を示した。

3.3 洗浄浴温度の影響

LAS-Na 300 mg/l, トリポリリン酸ナトリウム (以下, STPP 600 mg/l, ケイ酸ナトリウム 215 mg/l, 炭酸ナトリウム 85 mg/l, 硫酸ナトリウム 330 mg/l) の洗浄剤組成で、洗浄浴の温度を変えて、各種人工汚こう布やえりあか布を洗浄したときの各汚こう布の洗浄率変化を Fig.-4 に示す。日立・ライオン法乾式人工汚こう布の洗浄率の異常な温度依存性は、その特異な汚こう組成が原因であろう。すなわち、どろ汚こう成分に由来する無

Fig.-4 Relation between washing temperature and detergency (I).

Fig.-5 Relation between washing temperature and detergency (II).

機粒子の再汚染率は、洗浄温度とともに上昇するとされており、本汚こう布では無機成分と油性成分とが 1:1 になっているからである。

POE 150 mg/l, AES-Na 130 mg/l の洗浄剤組成で洗浄したときの各種汚こう布の洗浄率の洗浄浴温度依存性を Fig.-5 に示す。

B 組成汚こうを用いた有機溶媒法人工汚こう布の洗浄率の温度依存性はえりあか布のそれと著しく異なっていた。それに対して、低融点の C 組成汚こうを用いた汚こう布の洗浄率変化は、えりあか布のそれと類似していた。

えりあか布からエーテル抽出した油性有機汚こう成分は、常温で流動性がある²⁶⁾。この事実と照らし合わせて、B 組成汚こう布の異常な洗浄率変化は、B 組成汚こうの融点が高いためであり、以後の実験にはすべて低融点の C 組成または D 組成の汚こうを使う必要があると考えた。

3.4 どろ汚こう成分の影響

どろ汚こう成分の影響を調べるために、油性汚こうは C 組成を用い、どろ汚こうとしては、非晶質鉱物を主成分とする関東ローム (下末吉層) と、結晶質鉱物を主成

Table-2

Sample No.		1	2	3	4	5
Name of clay		Kanto loam (Shimo-sueyoshi)			Red-yellow soil (Diluvium)	
Drying temp. (°C)		800	200		200	
Pulverization method		Mortar	Micron-atomizer		Micron-atomizer	
Particle size Distribution (%)	D ₅₀ (μm)	11	0.8	0.7	1.0	0.7
	+ 5 μm	78	18	0	35	0
	- 5 μm + 1 μm	22	27	11	15	0
	- 1 μm	0	55	89	50	100

分とする洪積台地土じょうとを比較した。使用したどろ汚こうの物理的性状を Table-2 に示す。

LAS-Na 200 mg/l, ケイ酸ナトリウム 70 mg/l, 炭酸ナトリウム 40 mg/l の洗剤組成で, STPP と硫酸ナトリウムとの合計を常に 1020 mg/l に保って STPP の配合量を変えたときの各種汚こう布の洗浄率を Fig.-6 に示す。

Fig.-6 Relation between STPP content and detergency (I).

どろ汚こうとして関東ロームを用いた汚こう布の洗浄率は, STPP 22.6 mg/l 以上で一定になってしまい, その傾向は焼成温度や粒径のいかに問わず, 共通していた。それに対して, 洪積台地土じょうを微粉砕機で平均径 1 μm^{*3} まで解砕して用いた場合には, STPP 配合量と洗浄率との関係はえりあか布のそれと類似していた。

関東ロームと洪積台地土じょうとの上記の差異は, 土じょうのリン酸イオン固定能に関して, 前者は後者の3倍ないしそれ以上もあること²⁵⁾と関係あるものと考えられる。

*3 X線粒度解析装置「セディグラフ 5000 型」(Micromeritics 社製)で測定した 50% 直径

3.5 市販洗剤の洗浄力評価 (1)

人工汚こう布の性能を知る最も簡単な方法である, STPP 配合量と洗浄率との関係を調べた 3.2 の結果から, 油性汚こう成分はC組成, どろ汚こう成分は洪積台地土じょうを微粉砕したものが適していることがわかったので, その組成の有機溶媒法人工汚こう布を用いて市販洗剤^{*4}の洗浄力を評価した。比較のため, 同じどろ汚こうのみによるどろ汚れ人工汚こう布とえりあか布についても同様に洗浄率を測定した。結果を Fig.-7 に示す。

Fig.-7 Detergency evaluation of some heavy duty powder detergents on the market (I).

人工汚こう布で評価した5種類の洗剤の洗浄力は, その優劣の傾向が, えりあか布での評価傾向と明らかに異なっていた。有機溶媒法人工汚こう布による評価傾向は, どろ汚れ人工汚こう布の場合と一致していた。

3.6 汚こうの付着状態 (1)

繊維に対する汚こうの付着状態を, その付着機構から推して模式的に考えると, 次のようになるであろう。

どろ汚れ汚こう布では, 各種の鉱物や酸化鉄などのどろ粒子が繊維表面に直接付着し, 繊維の割れ目や重なり部分に突き刺さり, もぐり込んでいる。それに対して天然汚こう布では, どろ粒子と繊維とが直接, 接触するというよりも, 油性汚こうやタンパク質汚こうがバインダーの作用をして, それを介してどろ粒子が繊維に固着されている。そして有機溶媒法汚こう布では, 油性汚こう成分を有機溶媒に溶かして希薄溶液の形で布に付着させるというその調製方法からいって, どろ粒子の付着状態は, えりあか布のそれよりもどろ汚れ汚こう布のそれに近いはずである。

上記の3種類の汚こう布表面の走査型電子顕微鏡写真を Fig.-8 に示す。汚こうの付着機構から予測したよう

*4 木綿・合繊用の粒状ヘビー洗剤

N : Naturally soiled collar cloth

M : Wet mud method

C : Organic solvent method
Artificially soiled cloth

Fig.-8 SEM microphotographs of soiled cloths

に、有機溶媒法汚こう布の表面状態は、どろ汚れ汚こう布のそれに近いものであった。各種汚こう布を用いた市販洗剤の洗浄力の優劣評価傾向が、有機溶媒法人工汚こう布とどろ汚れ汚こう布とでは似ていて、えりあか布とは異なっていた 3・3 の結果の原因も、この、汚こう付着状態から考えて当然のことといえることができる。

3・7 水を分散媒とする汚染浴の安定性

3・2 及び 3・3 の結果から、油性汚こう成分を溶媒に溶解させてしまえば、天然汚こうと洗剤成分との相互作用を再現することは難しいことがわかった。油性汚こう成分は水中に乳化、分散させた状態で布に付着させなければならない。その技術そのものはさして難事でもないが、問題は、その分散系中に親油性のカーボンブラックを安定に均分散させることである。

本研究では、タンパク質のコロイド溶液にカーボンブラックを分散させた。各種タンパク質の 0.4% 水溶液に 0.5% 相当の玉川カーボンを分散させたときの汚染浴の安定性を Table-3 に示す。ゼラチンを用いた場合の安定性が最も良好であり、この傾向は多田カーボンに対しても同じであった。

Table-3

Protein	Stability of the phase
Albumen	Unstable (slowly separated)
Milk	Unstable (slowly separated)
Milk casein	Unstable (rapidly separated)
Gelatin	Stable after 24 h

3・8 ゼラチン配合系でのどろ汚こう成分の影響

ゼラチンを用いて、どろ汚こう成分として黒ボク土 6 種類、赤黄色土 2 種類を使って、2・3・4 の方法で汚こう布を作製した。LAS-Na 200 mg/l、ケイ酸ナトリウム 70 mg/l、炭酸ナトリウム 40 mg/l、CMC 13 mg/l の基本組成で、STPP と硫酸ナトリウムとの合計を 1010 mg/l に保って STPP の配合量を変えていって洗浄したときの、それぞれの汚こう布の洗浄率をえりあか布と比較した。結果を Fig.-9 に示す。洪積台地の赤黄色土を用い

Fig.-9 Relation between STPP contents and detergency (II).

た汚こう布の洗浄率変化挙動がえりあか布のそれと最も良く一致していた。

なお、関東ローム 4 種及び畑から採取した黒色火山灰土じょうについては、それぞれを用いた汚こう布の洗浄率データを統計的に処理したところ、95% 信頼限界内で有意差を示さなかったため、Fig.-9 では一括して関東ロームと表示した。

3・7 及び 3・8 の結果から、水を分散媒とした人工汚こう布は、すべて、タンパク質成分としてはゼラチンを、どろ汚こう成分としては洪積台地の赤黄色土を用いることとした。

3・9 汚こうの付着状態 (2) 及び汚こう布に付着した汚こうの組成

ゼラチン、洪積台地土じょうを用いて作成した水分分散媒法人工汚こう布表面の走査型電子顕微鏡写真を Fig.-10 に示す。Fig.-8 と比較すれば、本汚こう布の汚こう付着状態はえりあか布のそれに良く似ていることがわか

Fig.-10 SEM microphotograph of soiled cloth prepared from aqueous dispersion method.

る。

日立・ライオン法, 有機溶媒法, 水分散媒法の3種類の人工汚こう布及びえりあか布について, 汚こう布に付

Table-4

Preparation Composition code Soil component		Artificially soiled cloth			Naturally soiled cloth
		Dry method	Wet method		
		Hitachi -Lion	Organic solvent	Aqueous disper= sion	Collar
		A	C	D	N
Organic compo= nent	Oily compo= nent	50%	81%	70%	73%
	Protein com= ponent	0	0	11	12
Inorganic component		50	19	19	15

着している汚こうの各成分別の組成比を Table-4 に示す。汚こう組成についてもまた, 水分散媒法人工汚こう布がえりあか布に最も近似していた。

3・10 水分散媒法人工汚こう布の洗浄率に対する洗浄浴の温度, 硬度の影響

LAS-Na 230 mg/l, AOS-Na 50 mg/l, ピロリン酸ナトリウム 150 mg/l, ケイ酸ナトリウム 170 mg/l, 炭酸ナトリウム 65 mg/l, 硫酸ナトリウム 550 mg/l, CMC 7 mg/l の洗剤組成で, 洗浄浴の温度または硬度を変えて洗浄したときの, 水分散媒法人工汚こう布及びえりあか

Fig.-11 Relation between washing temperature and detergency (III).

Fig.-12 Relation between water hardness and detergency.

布の洗浄率の変化を Fig.-11, -12 に示す。

温度・硬度の変化に対する両汚こう布の洗浄率変化は良く一致していた。

3・11 市販洗剤の洗浄力評価 (2)

3・5 と同様の実験を水分散媒法人工汚こう布についても行った。有機溶媒法人工汚こう布, えりあか布と比較した結果を Fig.-13 に示す。水分散媒法人工汚こう布で評価した5種類の市販洗剤の洗浄力の優劣の傾向は, えりあか布での評価傾向と一致していた。

Fig.-13 Detergency evaluation of some heavy duty powder detergents on the markets (II).

謝 辞

どろ汚こう成分である土じょうに関して, 下記の諸氏から指導及び援助をいただいた。

土じょうの選択, 物性調査, 採取地の選定については農水省農技研土壌化学研究室長の 渡辺 裕博士の指導をいただき, また, 東京工大の小坂文子教授には 関東ロームの採掘, 鉾物同定について直接, 手を煩わしていただいた。各地の土じょうの採取や物性研究に関して, 茨城県農試土壌肥料部の 石川実主任研究員, 静岡県農試化学部の 河森 武・元部長, 同施設部の 万豆 剛一郎長, 中村善従 主任研究員, 兵庫県農試経営実験場の 中橋 勇作場長, 兵庫県フラワーセンター協会の 和田 修主任研究員

には多大の尽力をいただいた。その他、ジークライト化学磁業株式会社の遠藤養一郎課長の援助をいただいた。

謝辞を呈する。

本論文は 1979 年 10 月 26 日、第 11 回洗浄シンポジウムで報告し、さらに若干の新知見を追加したものである。

(昭和 55 年 10 月 3 日受理)

文 献

- 1) A.L. de Jong, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 163 (1978)
- 2) K.H. Bey, *American Perfumer and Cosmetics*, **79** (8), 35 (1964)
- 3) 柏 一郎, 桑村秀明, 川崎征夫, 稲森正和, 西沢 均, 角田光雄, *油化学*, **19**, 1095 (1970)
- 4) 吉永フミ, “第 3 回洗浄シンポジウム要旨集”, (1971) p. 2
- 5) 角田光雄, 大場洋一, *油化学*, **17**, 82 (1968)
- 6) 氷見康二, *粉体工学*, **11**, 665 (1966)
- 7) 五十嵐昭吉, 本間意富, “第 4 回 洗浄シンポジウム 要旨集”, (1972) p. 51
- 8) 渡辺紀子, 林 雅子, 矢部章彦, *家政学雑誌*, **22**, 263 (1971)
- 9) 日本粘土学会編, “粘土ハンドブック”, 技報堂, (1967) p. 103 及び p. 130
- 10) 山本悟郎, “第 4 回洗浄シンポジウム要旨集”, (1972) p. 100
- 11) JIS-C 9606
- 12) 藤井徹也, “第 1 回洗浄シンポジウム要旨集”, (1967) p. 2
- 13) 柏 一郎, 角田光雄, *油化学*, **19**, 76 (1970)
- 14) 荻野圭三, “第 5 回洗浄シンポジウム要旨集”, (1973) p. 17
- 15) 堀内雅子, *衣生活*, **6** (3), 35 (1980)
- 16) 14) p. 15
- 17) 皆川 基, 岡本幾子, *織消誌*, **19**, 106 (1978)
- 18) 皆川 基, 岡本幾子, 重田美智子, *織消誌*, **19**, 420 (1978)
- 19) 亀 昌治, “第 2 回洗浄シンポジウム要旨集”, (1969) p. 11
- 20) S. Tomiyama, M. Iimori, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 357 (1969)
- 21) 皆川 基, 石川美紗子, 中島幸子, “大阪市立大学生生活科学部紀要”, **24**, 41 (1976)
- 22) 4) p. 2
- 23) 山根一郎, 松井 健, 入沢周作, 岡崎正規, 細野 衛, “図説日本の土壌”, 朝倉書店 (1978) 巻頭図版
- 24) P. Kubelk, *Z. Tech. Physik.*, **12**, 593 (1931)
- 25) 23) p. 62 及び p. 68
- 26) 米田義章, 美濃順亮, 井上恵雄, 宍戸武雄, *油化学*, **19**, 324 (1970)