

博士論文

画像処理による洗浄性評価システムの開発

Development of the Washing Evaluation System

Using Image Processing

国立大学法人 横浜国立大学大学院

環境情報学府

小島裕也

Yuya KOJIMA

2015年3月

目次

第1章 緒 論.....	1
1. はじめに.....	2
2. 洗浄力評価方法.....	3
2-1 目視判定評価.....	3
2-2 化学定量法.....	3
2-3 表面反射率を用いる評価.....	3
2-4 重量法.....	4
2-5 その他の測定法.....	4
3. 本論文の目的および構成.....	6
3-1 本論文の目的.....	6
3-2 本論文の構成.....	6
3-3 博士論文を構成する論文など.....	6
文献.....	7
第2章 画像解析システム.....	8
1. 画像解析システム.....	9
1-1 撮影環境.....	9
1-2 画像解析アプリケーション.....	9
1-2-1 重回帰分析.....	9
1-2-2 バイナリデータ.....	12
2. アプリケーションの一連の流れ.....	12
第3章 新画像解析システムの構築とその適応範囲の拡大.....	13
1. 緒言.....	14
2. 画像解析システム.....	15
3. 原理.....	15

3-1 重回帰分析の検討 ¹²⁾	15
3-1-1 実験方法	15
3-1-2 実験結果	15
3-1-3 色情報の補正	16
3-2 スポット状酸化鉄汚染布の洗浄性評価 ¹³⁾	16
3-2-1 実験方法	16
3-2-2 実験結果	17
4. 淡色汚れの汚れ評価	17
4-1 淡色汚れ作製	17
4-2 洗浄実験	17
4-3 抽出方法	18
4-4 画像解析方法	20
4-5 汚れの算出法	20
5. 結果および考察	21
5-1 汚れ量測定の結果	21
6. まとめ	22
文献	22
第4章 白色汚れに対する画像解析	24
1. 緒言	25
2. 実験	26
2-1 汚れ作製	26
2-1-1 明度の低い汚れの試料作成	26
2-1-1-1 タイルに対する汚れ	26
2-1-1-2 白布に対する汚れ	26
2-1-2 白色汚れ作製	26
2-1-2-1 タイルに対する汚れ	26

2-1-2-2 濃紺布に対する汚れ	26
2-2 白色汚れに対する画像処理方法	27
3. 結果および考察	28
3-1 汚れの結果	28
3-1-1 明度の低い汚れ	28
3-1-1-1 白タイルに対する汚れ	28
3-1-1-2 白布に対する汚れ	33
3-1-2 白色汚れ	35
3-1-2-1 黒タイルに対する汚れ	35
3-1-2-2 黒布に対する汚れ	39
4. まとめ	41
文献	41
第5章 着色油の洗浄性評価	43
1. 諸言	44
2. 方法	45
2-1 材料	45
2-2 汚染布の作成	45
2-3 洗浄試験	46
2-4 表面反射率による洗浄率の算出	46
2-5 イアトロスキャンによる油性成分の定量	49
3. 結果および考察	50
3-1 色素トレーサーの表面反射率の特性	50
3-2 市販洗剤の洗浄力評価	53
4. 結論	58
文献	58

第6章 実用面を想定した鉄汚れの洗浄性評価.....	61
1. 緒言.....	62
2. 実験.....	63
2-1 汚れ試料.....	63
2-1-1 架橋ポリエチレン管.....	63
2-1-2 水酸化鉄汚れ作製.....	64
2-2 汚れ除去方法.....	64
2-2-1 架橋ポリエチレン管.....	64
2-2-2 水酸化鉄汚れ.....	64
2-3 検量線作成.....	65
2-4 溶解力試験.....	65
3. 結果および考察.....	66
3-1 検量線作成.....	66
3-2 洗浄性評価.....	68
3-2-1 各種酸単体の水酸化鉄汚れに対する画像解析アプリケーションを用いた洗 浄性評価.....	68
3-2-2 各種酸単体の溶解力.....	68
3-2-3 各種酸単体の架橋ポリエチレン管内部の汚れに対する洗浄性.....	71
3-3 各種酸混合における水酸化鉄汚れの洗浄性.....	73
4. 結論.....	76
文献.....	76
第7章 総括.....	78
1. 本論文の総括.....	79
2. 今後の課題.....	80

第 1 章

緒 論

1. はじめに

好ましくない場所に付着した汚れを除去すると定義される洗浄¹⁾は、品質・衛生・機能の保持、純度の向上などのため家庭および工業分野で必要不可欠であるとともに、汚れを除去することによる耐久性の延長や純度の向上など、環境問題における廃棄物、資源問題への対応に繋がることから今後益々重要性を増すと考えられる。

洗浄と一括りにしても、様々なものがあげられる。家庭などの洗濯、食器洗い、工業分野における機械洗浄などはもちろん、医療分野での医療機器洗浄、また除菌などに関しても洗浄分野に挙げられ、多種多様なものが存在する。

洗浄結果を客観的に提示する洗浄力評価は、洗浄効率をよりよくするための洗浄剤・機器を含めた洗浄条件の選定といった実用面や、洗浄に関与するパラメータの洗浄効果に対する寄与率の調査など基礎研究の面からも非常に重要であるが、洗浄力自体を直接測定することはできないことに加え、複雑な要素が含まれているため、洗浄試験の結果から間接的に評価することになる。主として洗浄前後における汚れの変化量を基にした洗浄率が洗浄力の指標として使用される。洗浄力を評価する方法は国内外で多数の研究が行われているが基本的には洗浄前後における汚れ量の変化を使用するものがほとんどである。しかしながら汚れの除去量を直接評価に結びつける方法は、洗浄液、汚れの種類・付着状態、その他の洗浄条件をかなり整えて行った洗浄試験における洗浄力の優劣判定程度にしか用いることができない。

この洗浄力を評価する方法の中で洗浄前後における汚れ量の変化を使用する方法について取り上げる。例えば、現在では洗浄前後の布汚れについては側色色差計を用いて色の变化から汚れ量に換算して洗浄率を求める手法や汚れ自体を抽出して洗浄前後の汚れ量を測定する手法などがある。しかしこれらの方法は一様に染められたものが対象、専門的な薬品を使用するなどそれぞれ欠点がある。そこで簡易的に測定を行うために、画像データを用いて汚れ量を定量することを考えた。

本研究では可視的に汚れが判断できるものを対象に画像アプリケーションを用いて画像解析を行い、汚れ量を測定し、最終的には洗浄性評価に結びつけることを目的としている。本章では主として家庭の洗浄に関連する洗浄力評価の現状、論文の構成および目的について述べる。

2. 洗浄力評価方法

2-1 目視判定評価

衿垢布の汚れの洗浄について洗浄力判定用指標洗剤を用いて行った際の、汚れ落ちの程度を目視による5段階評価で優劣を評価する方法である。厳密には Scheffe の一対比較法により優位差検定を行う。危険率5%で優位差の無い場合と優位差のある場合で評価点の合計が0以上のとき、試料洗剤の洗浄力は指標洗剤と同等以上と判定する²⁾。

2-2 化学定量法

汚れの種類によって用いる定量方法が大きく異なるため、油性汚れ、固体粒子汚れ、タンパク質と汚れの種類別にそれぞれ記述する。

油性汚れは主に有機溶媒で抽出後にガスクロマトグラフィーなどで分離・定量される。このほか、色素をトレーサーとして用いる方法もある。

固体粒子汚れではカーボンブラック、粉塵など科学的に定量困難な物質も多いが一部は定量可能である。粘土粒子は蛍光 X 線分析による評価³⁾が可能であり、酸化鉄には比色定量法が適用可能である。

タンパク質の定量は、280 nm 付近の吸収を利用する紫外吸収法、比色定量の銅-Folin 法、タンパク質の窒素分を定量するケルダール法などがある。

2-3 表面反射率を用いる評価

表面反射率とは固体基質表面の一部に光を照射し、その光の反射量の割合を示し、反射率を指標として汚染度合いを測定する方法である。そのため固体基質表面に対して汚れがムラなく均一である、または基質表面が平面のものである必要がある。このとき、測定対象の汚れは有色でなければならない。表面反射率を用いて洗浄力を測る場合、洗浄による白度の回復程度を%表示で求める方法(1式)と、クベルカムンク式⁴⁾から洗浄前後における汚れ付着量の変化の割合を求める方法(2式)がある。

$$\text{洗浄率(\%)} = \frac{R_w - R_s}{R_o - R_s} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{洗浄率(\%)} = \frac{K/S_s - K/S_w}{K/S_s - K/S_o} \times 100 \quad (2)$$

ここに R_w : 洗浄後試料の表面反射率、 R_s : 汚染布試料の表面反射率、 R_o : 洗浄前試料の表面反射率、 K/S_s : 汚染布の K/S 値、 K/S_w : 洗浄後試料の K/S 値、 K/S_o : 汚染前の状態における K/S 値、 R : 反射率、 K : 吸光係数、 S : 散乱係数をそれぞれ示す。クベルカムンク理論は散乱率、吸収率から上下2方向の反射率を算出する2光束理論であり、複数の媒体を重ねた場合にも適応できる。K/S 値は値が高いほど色濃度が濃いことを示し、値が低いほど色濃

度が低いことを示す。K/S 値は汚れ量と比例関係にあり、質量ベースでの汚れ量を表すことができる。

また、この方法と人工汚染布を利用して様々な界面活性剤や洗浄剤についての洗浄力の測定が可能である。人工汚染布とはある汚れを人工的に模して作製された汚れである。例えば日本で作られている湿式人工汚染布は襟の垢汚れと汚れ落ちの挙動が近似するように人工的に作製されたものである。各国で作製されている一部の人口汚染布の組成については Table 1-1 に示す。

2-4 重量法

試料中の油成分をベンゼン、クロロホルム、エタノール、ジエチルエーテルなどでソックスレー抽出し、乾燥後の重量を測定する方法である。取り扱う汚れの量が多い場合は洗浄前後の試料重量を直接測定しても良い⁵⁾。

2-5 その他の測定法

水晶振動子上に脂肪酸の Langumular-Blojet 膜を付着させ周波数の変化から洗浄率を算出する方法⁶⁻⁷⁾や、蛍光 X 線により粘度粒子中の鉄などをトレーサーとして評価する方法、グレースケールで表した試料のスケール変化から評価する方法⁸⁾などがある。

Table 1-1 Artificial soiled fabric

soiled fabric name		composition
Japan	wet type artificial soiled fabric (Washing science association)	olein acid, Triolein, cholesterol oleate, liquid paraffin, squalene, cholesterol, gelatin, red yellow soil, carbon black
Switzerland	EMPA101,104,107	carbon black, olive oil, stabilizers, emulsifiers
	EMPA111	blood
	EMPA112	cocoa, sugar, milk
	EMPA114	red wine
Netherlands	CFT CS-3	red wine
	CFT BC-4	curry
	CFT CS-4	greenish colored olive oil
Germany	WFK10C	lanolin, kaolin, iron oxide (III), carbon black
	WFK10D	free fatty acids, tallow, triglycerides, lanolin, cholesterol, hydrocarbons, cutin, kaolin, carbon black, iron oxide (III), iron oxide (II)
America	Testfabrics-405 etc.	water, mineral oil, the active agent, solvesso150 (solvent), corn starch, vegetable oil, keltex (thickner), ethyl cellulose, carbon black, oleic acid, morpholine, butanol

3. 本論文の目的および構成

3-1 本論文の目的

近年、用途に応じて様々な洗浄が行われている。一般家庭で行われる衣類の洗濯や建築物の整備、クリーニング、厨房における食器洗浄、病院などで用いられる医療器具の洗浄、消毒などである。これらの洗浄は同じ洗浄でも使用箇所、使用目的、どこで用いられるかなどによって洗浄方法や洗浄剤が異なっている。また洗浄を行う対象汚れも同様に異なっている。これらの汚れに対する各洗浄剤の洗浄性評価は洗浄前と洗浄後の対象汚れの付着量によって行うことが可能である。一般的には薬品などを用いて汚れ自体を取り除き、その付着量から汚れを測定する方法がある。しかしこの方法では、薬品を使用するなど手間や専門的な知識が必要となっている。そこで本研究では誰もが簡易的に汚れの量を測定が可能な方法として、画像データを用いた汚れ測定方法について検討を行った。

3-2 本論文の構成

本研究は全7章から構成される。

第1章では、本論文で対象とした洗浄力評価に関連した方法、論文の目的及び構成について記述した。

第2章では、本研究で提案する画像解析システムについて説明し、撮影環境や画像アプリケーションについても記述した。

第3章では、新しいカメラを用いて画像解析システムを構築し、淡色汚れに対して画像解析アプリケーションを適応し、画像解析方法や実験結果について記述し、それについて検討を行った。

第4章では、白色汚れについての画像解析アプリケーションを適用し、その画像解析方法や実験結果について記述し、その画像解析方法について検討をした。

第5章では、油汚れに色素を混合させた着色油の洗浄性について評価した。洗浄試験における画像解析方法の有効性について検討した。

第6章では、水道管汚れの洗浄性について評価を行った。酸化鉄汚れにおける画像解析方法の適用確認と酸洗浄における酸の洗浄力の有効性について検討した。

第7章では、本論文の概要について記述する。

3-3 博士論文を構成する論文など

本論文を構成する公表論文

- 1) Yuya Kojima, Masaru Oya; Comparison test of oily soil removal of Japanese laundry detergents using a regression formula to derive soil quantity from K/S value of colored oil, Tenside Surfactants Detergents, Vol.52、5-11 (2015)
- 2) 小島裕也、大矢勝、濃色基質上に付着した白色汚れの定量を可能とする画像アプリケーションの開発、日本繊維製品消費科学会、Vol.55、670-676 (2014)

文献

- 1) K. Shinoda, M. Dekker (Ed.); Surfactant Science Series Vol. 2 (Solvent properties of surfactant solution), p117 (1967)
- 2) 奥山春彦、皆川基 ; 洗剤・洗浄の事典、朝倉書店 p184 (1991)
- 3) M. Akase, T. Tsunoda, Y. Yoneyama, Detergency of Soil Particles Part 3: Comparison of Reflectance and X-ray Fluorescence Method for Detergency Evaluation, *J. Oleo Sci.*, Vol. **52**, 255-260 (2003)
- 4) P. Kubelka, F. Munk, *Z. tech. Physik*, Vol. **12**, 593 (1931)
- 5) M. E. Chateau, L. Galet, Y. Soudais, J. Fages, A New Test for Cleaning Efficiency Assessment of Cleaners for Hard Surfaces, *J. Surf. Det.*, Vol. **7**, 355-362 (2004)
- 6) Gotoh K. Nakata. Y. Detergency of Oily Contaminants as Assessed with a Quartz Crystal Microbalance and the Langmuir-Blodgett Method, *J.Oleo.Sci.*, Vol. **53**, 489-495 (2004)
- 7) 下村久美子、小ノ沢治子、金井千絵、小見山二郎、水晶振動子による固体脂肪汚れの洗浄過程の追跡、日本家政学会誌、Vol. **4**、281-289 (2003)
- 8) 青柳宗郎、峰岸裕、画像解析による衿汚れの定量化、表面科学、Vol. **6**、90-93 (1985)

第2章

画像解析システム

1. 画像解析システム

1-1 撮影環境

外部からの光を遮断した $36 \times 42 \times 37 \text{ cm}^3$ のボックス内にレンズ(Canon EF-S15-85mm F3.5-5.6 IS USM)を取り付けたデジタル一眼レフカメラ(EOS 7D)を試料台に対して垂直に設置した。当該カメラはパソコンから操作が可能であり、撮影画面がモニター上の画面に表示され、撮影した画像は直接パソコンに保存できる。また試料からカメラまでの距離は約 30 cm とした。試料撮影部は 2 台のインバータ蛍光灯で照射する。この画像撮影装置で試料を撮影し、パソコンに取り込んだ試料画像を保存する。実際の撮影装置を Fig. 2-1 に示す。

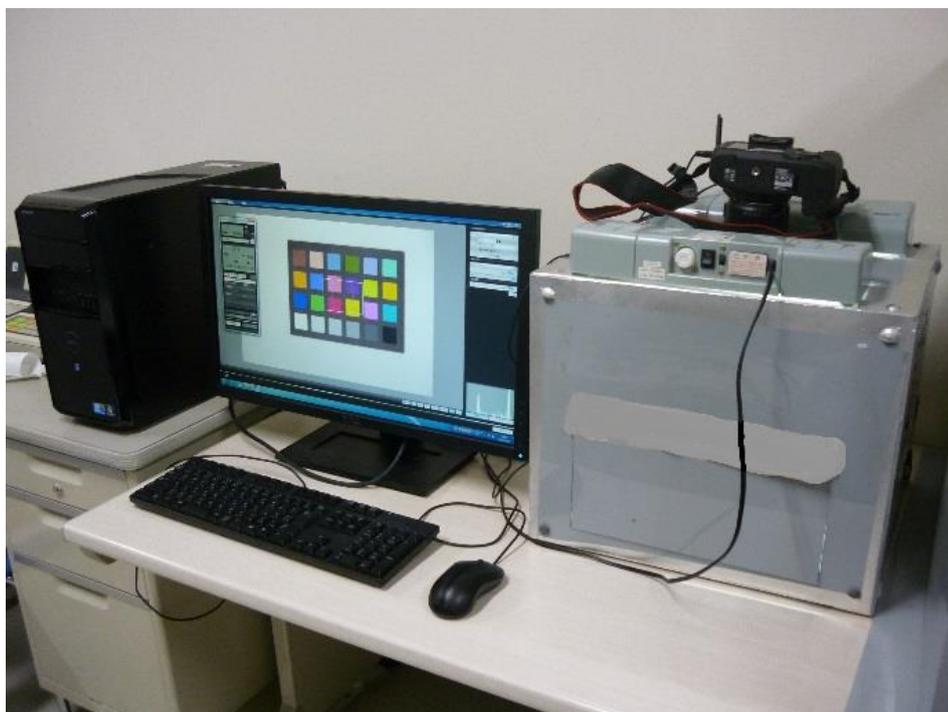


Fig. 2-1 Image capturing and data processing system

1-2 画像解析アプリケーション

1-2-1 重回帰分析

画像解析は、重回帰式を用いたXYZ値の算出ステップとXYZ値から汚れ数値パラメータである $\Sigma K/S$ 値の算出ステップから成る。XYZ値の算出ステップでは、マクベスカラーチェッカー(Gretag Macbeth(Fig. 2-2))の画像(24色)を撮影し、その画像ファイルから24色それぞれのRGB値を求める。つまり $24 \text{色} \times \text{RGBの3データ} = 72$ のデータを取得する。続いてマクベスカラーチェッカーに記載されたXYZ値との間での2次重回帰式を求め、RGB値からXYZ値への変換式を得る。Y値についての変換式は以下の通りである(1式)。



Fig. 2-2 Macbeth color checker

$$Y = a * R + b * G + c * B + d * R^2 + e * G^2 + f * B^2 + g \quad [1]$$

ここにY：明度、R：色情報の赤成分、G：色情報の緑成分、B：色情報の青成分、a～g：重回帰式で求める各定数をそれぞれ示す。

1式を24色それぞれに適用すると行列式(2式)を得ることができ、3式からa～gの各定数である行列式Aを求めることが可能である(4式)。

$$\mathbf{Y} = \mathbf{CA} \quad [2]$$

$$\mathbf{C}^T \mathbf{Y} = \mathbf{C}^T \mathbf{CA} \quad [3]$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{C}^T \mathbf{Y} \quad [4]$$

ここでC、A、Yはそれぞれ下記行列式を示す。

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} R_1 & G_1 & B_1 & R_1^2 & G_1^2 & B_1^2 & 1 \\ R_2 & G_2 & B_2 & R_2^2 & G_2^2 & B_2^2 & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ R_{24} & G_{24} & B_{24} & R_{24}^2 & G_{24}^2 & B_{24}^2 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a \\ b \\ \vdots \\ g \end{bmatrix} \quad \mathbf{Y} = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_{24} \end{bmatrix}$$

汚れ数値パラメータである $\Sigma K/S$ 値の算出ステップでは汚れ画像データの1ピクセルごとのRGB値から重回帰式(1式)を用いてXYZ値を求め、Y値(明度)を百分率から小数点に変換し、表面反射率としてKubelka-Munk式(5式)からK/S値を求める。各ピクセルのK/S値の合計値である $\Sigma K/S$ 値を汚れ度合いに比例する指標として算出する。なお本論文では見た目の汚れ具合に関する表現を「汚れ度合い」としている。

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - Y)^2}{2 * Y} \quad [5]$$

K：光吸収係数、S：光散乱係数をそれぞれ示す。

1-2-2 バイナリデータ

一般的なファイル形式はテキストファイルとバイナリファイルの 2 つに分けることができる。バイナリとは 2 進法のことであり、コンピュータが処理・記憶するために 2 進法されたファイルまたはその内部表現の形式のことを指して用いることが多い。テキストとはデータの内容全てを人間が読んで理解できるもの、バイナリとはそうでないものを指す。画像ファイルや音声ファイル、プログラムそのものもすべてバイナリファイルである。ワープロソフトを用いて文字のみからなるファイルを作成しても、そのソフト独自のファイルとしてバイナリファイルとして保存される。この特定のアプリケーションを使って作成したファイルを開くには、そのファイルを作成したアプリケーションが必要となる。

2. アプリケーションの一連の流れ

本アプリケーションは 2 章 1-2 で説明したアプリケーション原理を利用して動作している。重回帰式を用いた XYZ 値の算出ステップと XYZ 値から汚れ数値パラメータである $\Sigma K/S$ 値の算出ステップ、そしてその他の画像解析を組み合わせたものがアプリケーションの全概要である。それらの操作を含むフローチャートを Fig. 2-4 に示す。

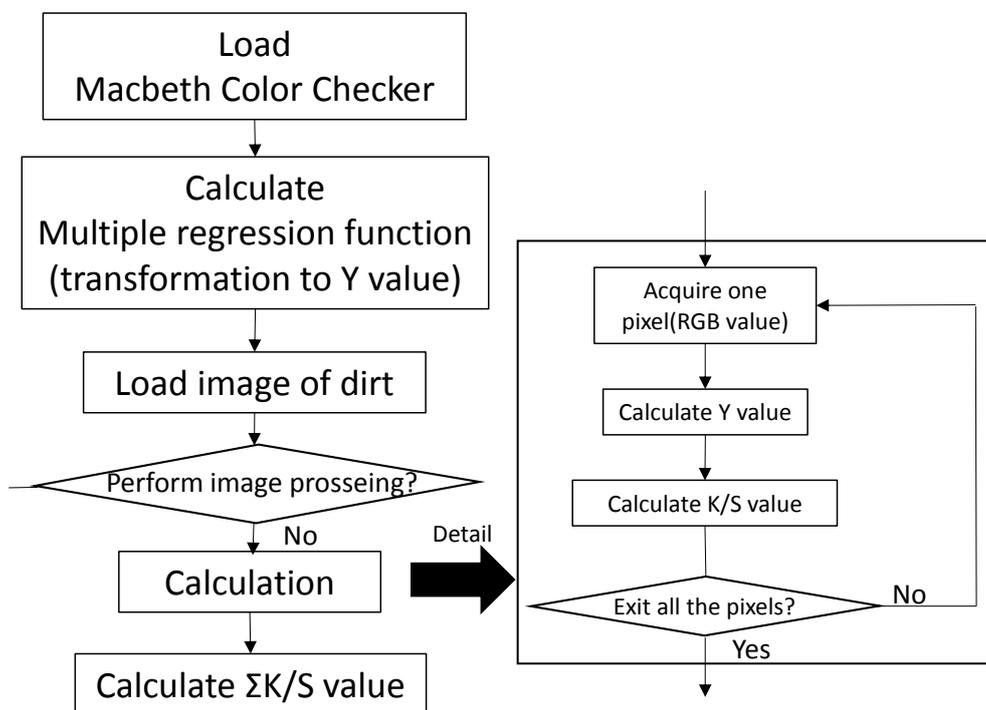


Fig. 2-4 The flow of the application

第3章

新画像解析システムの構築とその適応範囲の拡大

1. 緒言

画像データを用いて測定・推定する手法が様々な分野でされている。それらの研究は次の3つに大きく分けられる。①：画像の RGB 値を利用、②：画像の RGB 値を別の色座標に変換して利用、③：①あるいは②の値にさらに処理を追加。このような分類ができ、それぞれについて以下のような研究が行われている。

①画像の RGB 値をそのまま利用して測定する方法として次のような研究がされている。Izabela Hager は RGB 画像のヒストグラムからコンクリートの温度変化を観察した¹⁾。陳はデジタルカメラから得た画像に 2 値化処理を行い画素数の計測から魚肉用トレイの洗浄性を評価する手法を提案した²⁾。井上らは画像データから計算処理を行い、開葉期や落葉期を推定する方法を提案した³⁾。Crimmins らは画像から広域に広がる植物の開花数などの様子・状態を観察することを行った⁴⁾。

②画像の RGB 値を別の色座標に変換してその値を用いて測定を行っている研究については次のようなものがある。Rong Zhou らはリンゴの数を画像の RGB 値と HSI 値を用いて 2 値化を行って測定できる手法を提案し、目視での測定結果と比較したところ、相関性の高い結果を得た⁵⁾。Yun Shan らは画像データから RGB 座標を HSI 座標に変換し、平面基質に付着した粒子の濃度を推定する方法を提案した⁶⁾。

③画像の RGB 値を用いて、あるいは RGB 値から別の色座標に変換した値を用いて、式に当てはめて別の値を算出することによって測定を行う研究も見られる。M. Riccardi らは植物に含まれるクロロフィル含有量を画像の RGB 処理を SPAD 法、単回帰式、重回帰式を用いて検量線を算出した結果、それぞれの相関係数が 0.85、0.93、0.96 となり重回帰式が最も良い結果となり有効性を確認した⁷⁾。Franco Pedreschi らはポテトチップスの画像の色データから L^* 、 a^* 、 b^* を求め⁸⁾、計算式を用いて温度の推定を行った⁹⁾。Philipp らは植物と土壌を区別するために画像を 6 つの変換方法を用いて 2 値化し、それらの比較を行い、判別分析が最も優れた結果が得られたことを示した¹⁰⁾。

先行研究では、画像データの利用に着目して種々の研究に取り組んできた。まず、RGB 値をそのまま XYZ 値の代替として用いる手法¹¹⁾に着目し、白布にスポット状に付着させたモデル汚れ(染料)の画像の RGB 値から XYZ 値に重回帰式を用いて精度よく変換する方法¹²⁾、スポット状に付着させた酸化鉄の定量への適用¹³⁾、家庭用デジタルカメラを用いて定量する際の補正方法¹⁴⁾、金属板に付着した着色油汚れの定量への適応¹⁵⁾などについて検討してきた。

第3章では、撮影部であるカメラを取り替え、新しい画像解析システムを作成し、淡色汚れについて汚れ量測定を行った。これまでの汚れについては比較的濃度の濃い汚れの汚れ量を測定していたが、淡色である汚れについても画像解析システムを適応して汚れ量測定を行い、検討を行った。

2. 画像解析システム

2章の1-1を参照。

3. 原理

過去の研究から本研究で重要となる重回帰分析と、過去に画像アプリケーションで適用可能な汚れについての研究の1例をあげる。

3-1 重回帰分析の検討¹²⁾

3-1-1 実験方法

ソルベントレッド23(東京化成工業株式会社、C.I.-26100)、ソルベントブルー11(東京化成工業株式会社、C.I.-61525)、ソルベントグリーン3(有本化学工業株式会社、C.I.-61565)をモデル汚れとして用いた。クロロホルムで5 mg/mlに調整した後、綿布(6 cm×6 cm)にスポット状に付着させた。汚れの付着量を算出する実験に用いた汚染布は、モデル汚れを20、40、60、80、100 μgの5段階に付着させて作製した。

3-1-2 実験結果

重回帰分析を用いたアプリケーションでカラーチェッカー24色のXYZ値を求めた結果をFig. 3-1に示す。重回帰分析を用いる方法でXYZ値を求めることにより決定係数(R^2)が0.966と良好な結果が得られた。よって様々な色について精度良くXYZ値の算出が可能であることが示された。

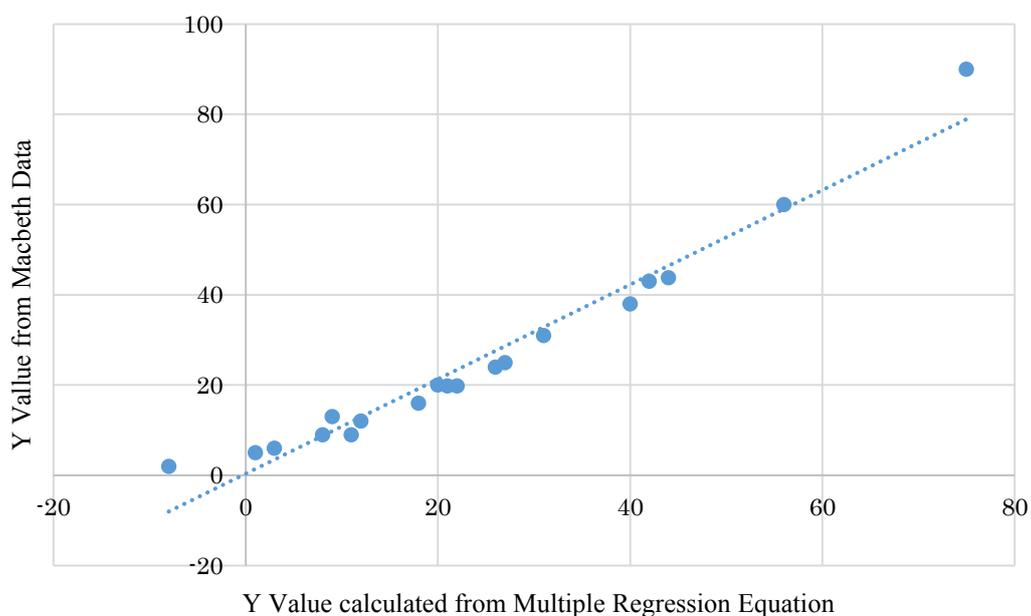


Fig. 3-1 Relation between value in Macbeth color checker data and value calculated from multiple regression equation

3-1-3 色情報の補正

照度の変化、放電灯固有のばらつき、カメラの色再現における誤差などにより、同一試料であっても異なる日時に撮影した画像の色情報は異なる可能性がある。そこで異なる日時に撮影したカラーチェッカーの白色部について、先に記述した重回帰分析を用いた変換により Y 値を算出した結果を Fig. 3-2 に示す。ここに RGB 値から XYZ 値への変換式として、1 日目に求めた変換式を全てに適用した結果を点線で示し、その日ごとに撮影したカラーチェッカーから求めた変換式を用いた結果を実線で示した。同じ変換式を使用した場合には平均値：76.37、標準偏差：0.98 であったのに対し、毎回求めた変換式を使用した場合には平均値：76.44、標準偏差：0.29 となり、求める Y 値のばらつきが少なくなることが確認された。よって汚れを撮影する直前に撮影したマクベスカラーチェッカーを用いて色情報の補正を行って計算を行う。

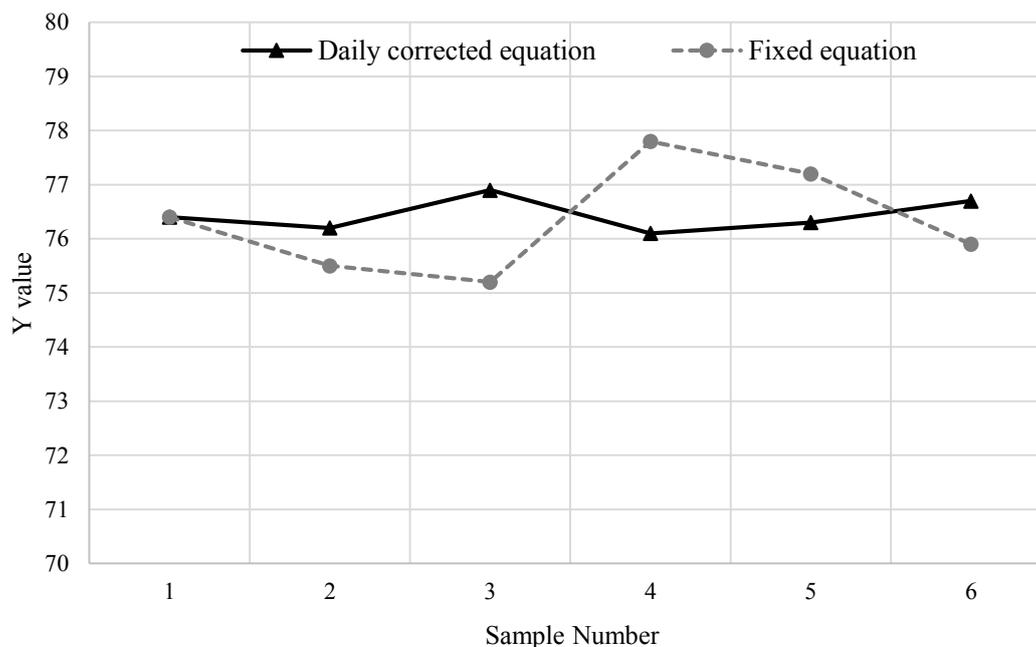


Fig. 3-2 Comparison between Y values calculated from fixed multiple regression equation and Y values calculated from daily corrected multiple regression equation

3-2 スポット状酸化鉄汚染布の洗浄性評価¹³⁾

3-2-1 実験方法

粒径を整えるため乳鉢で粉碎した酸化鉄(III)100 mg を蒸留水 100 ml に投入し、超音波照射と攪拌機を併用し蒸留水中に分散させた。調整した酸化鉄分散液からマイクロピペットで一定量を量り取り 5 cm×5 cm の綿ブロードに付着させた。

3-2-2 実験結果

綿布に酸化鉄分散液を 15、30、45、60、75 μl 付着させた試料について画像解析システムで汚れ量パラメータを算出した結果、算出したパラメータは酸化鉄の量と比例関係を示すことを確認され、綿布に付着する酸化鉄量を評価できることが分かった(Fig. 3-3)。

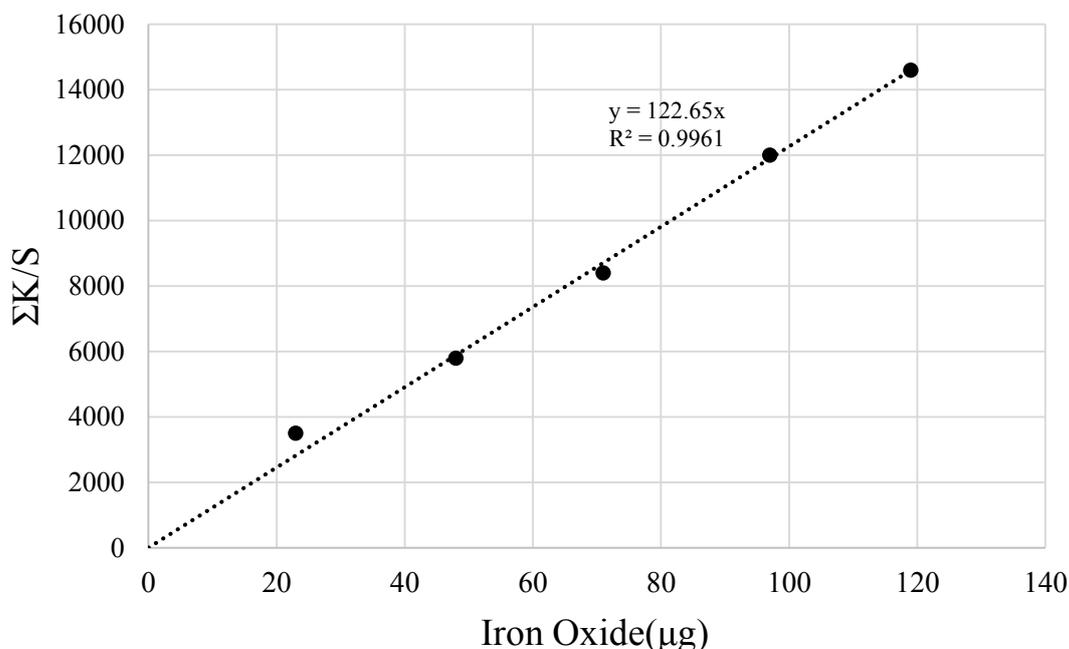


Fig. 3-3 Relation between $\Sigma\text{K/S}$ and amount of iron oxide

4. 淡色汚れの汚れ評価

4-1 淡色汚れ作製

本実験では、白布に対して淡色汚れを作製するために代表的な色素である赤色のスダン R と青色のソルベントブルー35 を用いて汚染液を作製した。溶媒はエタノール、被洗物はポリエステル布(5 cm \times 5 cm)を使用した。濃度はスダン R を 0.5 g/l、ソルベントブルー35 を 0.2 g/l となるように調製した。さらに作製したそれぞれの濃度を 1/4 倍、1/3 倍、1/2 倍、2/3 倍となるように調製し、5 つの濃度の溶液を作製した。作製した汚染液を滴下量 20 μl 、35 μl 、50 μl として、汚染布を作製した。

4-2 洗浄実験

溶媒をエタノールとして、スダン R 0.5 g/l とソルベントブルー35 0.2 g/l となるように調製した汚染液をポリエステル布(5cm \times 5cm)に 50 μl 滴下した汚染布を作製した。その汚染布を用いて洗浄実験を行った。攪拌式洗浄力試験機 (Terg-O-Tometer (Fig. 3-4))を用いて、溶液を 0.10%オレイン酸ナトリウム溶液、温度を 40 $^{\circ}\text{C}$ 、攪拌速度 120 rpm とし、洗浄

時間を1分、3分、5分、10分と変化させて洗浄試験を行った。一つの条件での洗浄では5枚の汚染布を使用した。



Fig. 3-4 Terg-O-Tometer

4-3 抽出方法

トルエンを使用して汚染布に付着した色素を抽出する。汚染布1枚とトルエンを数回に分けて試験管に入れ十分に振とうして色素を抽出する。抽出してできた溶液を15mlになるようにトルエンによって液量を調節する。この溶液を分光光度計を用いて吸光度を測定する。またトルエンを溶媒とするスダンRとソルベントブルー35をそれぞれの溶液についての検量線を作成した(Fig. 3-5、3-6)。

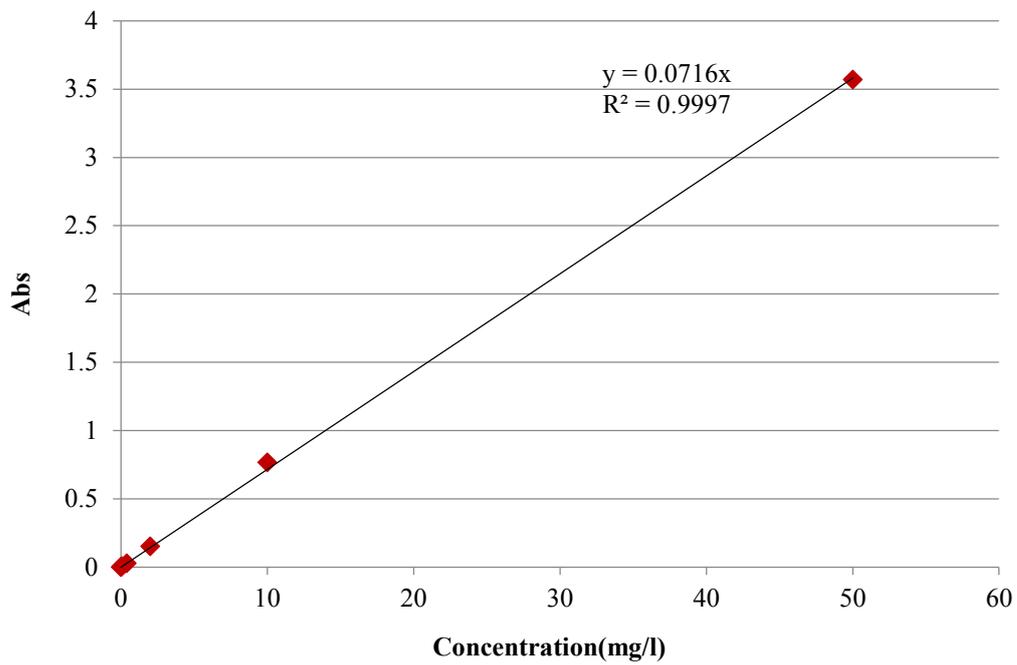


Fig. 3-5 Calibration curve of Sudan R

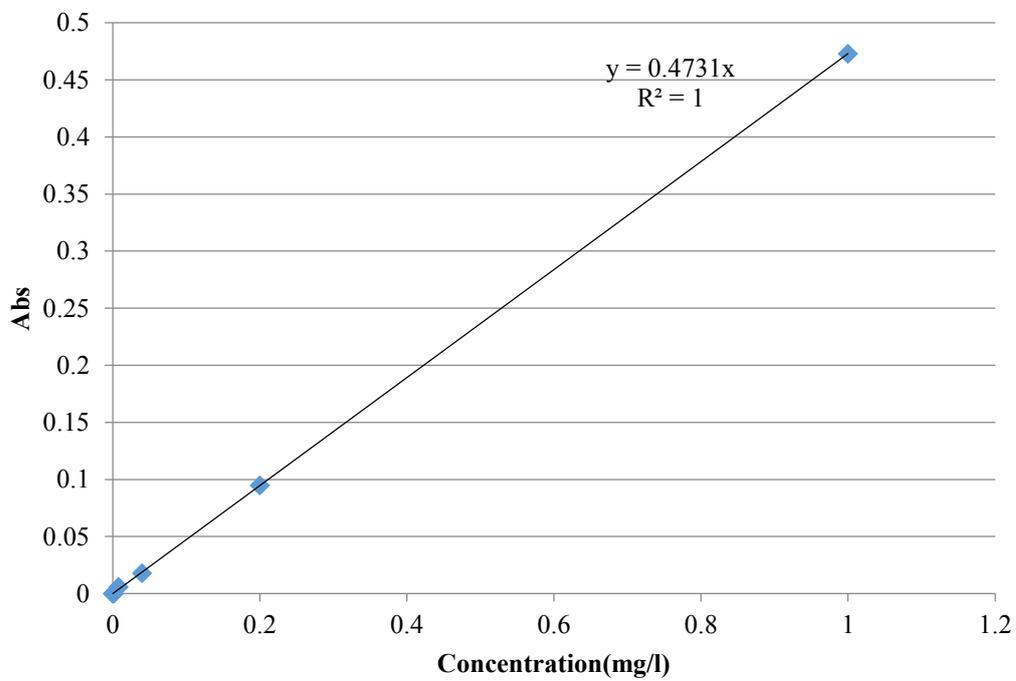


Fig. 3-6 Calibration curve of solvent blue 35

4-4 画像解析方法

淡色汚れに対しては、アプリケーションによる汚れ度合いの計算処理の前段階で、以下の画像加工を行った。

撮影した汚れ画像(Fig. 3-7)を元データとして取り込んだ後、計算処理の高速化を考慮し試料の汚れ付着部のみを取り込むために画像切り取り作業を行う(Fig. 3-8)。次に汚れ画像の基質部を除去し、汚れ部分のみを取り出す操作を行う(Fig. 3-9)。

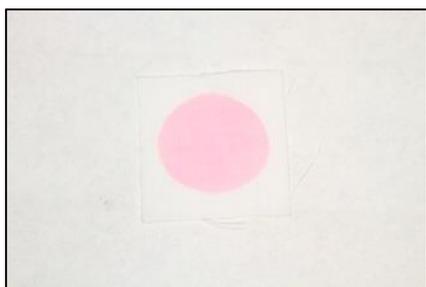


Fig. 3-7 Original capture image

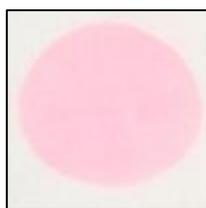


Fig. 3-8 Cutting off process

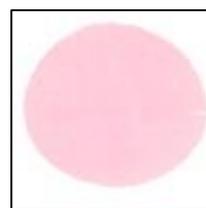


Fig. 3-9 Eliminate substrate color element

4-5 汚れの算出法

4-4 で説明した操作を行った後に、アプリケーションを用いて $\Sigma K/S$ 値を計算した。以上までの流れを含めアプリケーションのフローチャートを Fig. 3-10 に示す。

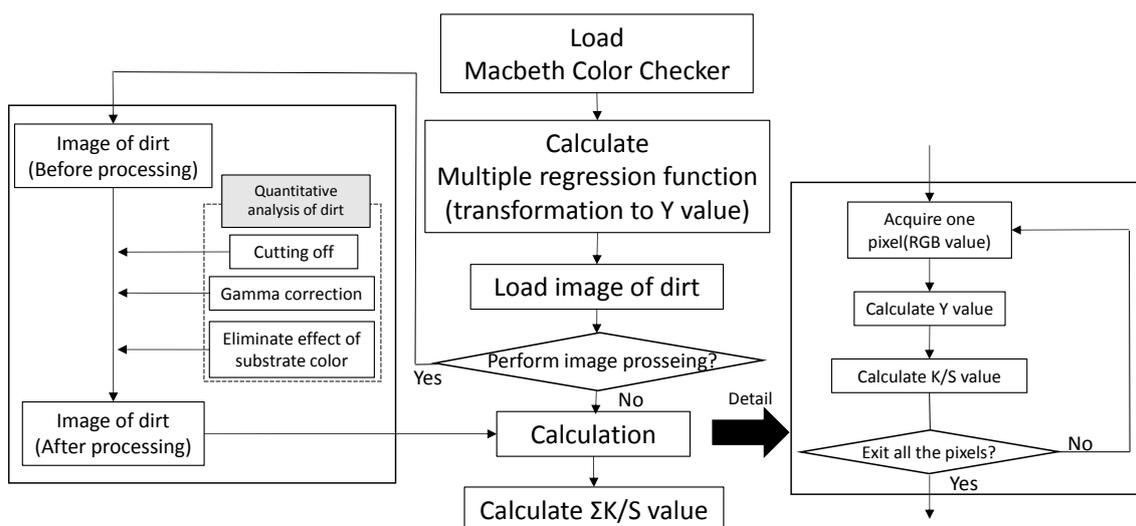


Fig. 3-10 The flow of the application for light-colored soil

5. 結果および考察

5-1 汚れ量測定の結果

淡色汚れとして赤色であるスダン R と青色であるソルベントブルー35 の汚染液で作製した汚染布を画像解析アプリケーションを用いて汚れ量を測定した。その結果が Fig. 3-11、3-12 である。これらのグラフよりスダン R とソルベントブルー35 どちらも濃度や滴下量に関係なく色素量に応じてアプリケーションで算出した $\Sigma K/S$ が増加していることがわかる。

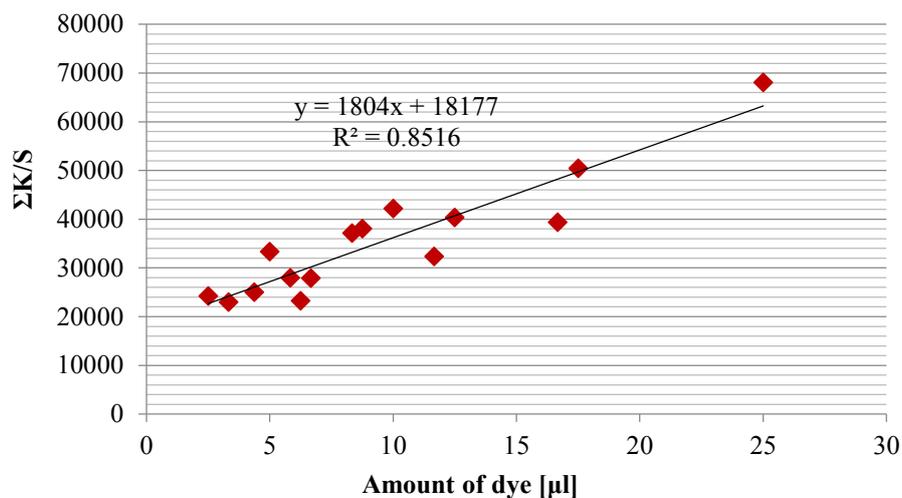


Fig. 3-11 Relationship between $\Sigma K/S$ value and the amount of dye about sudan R

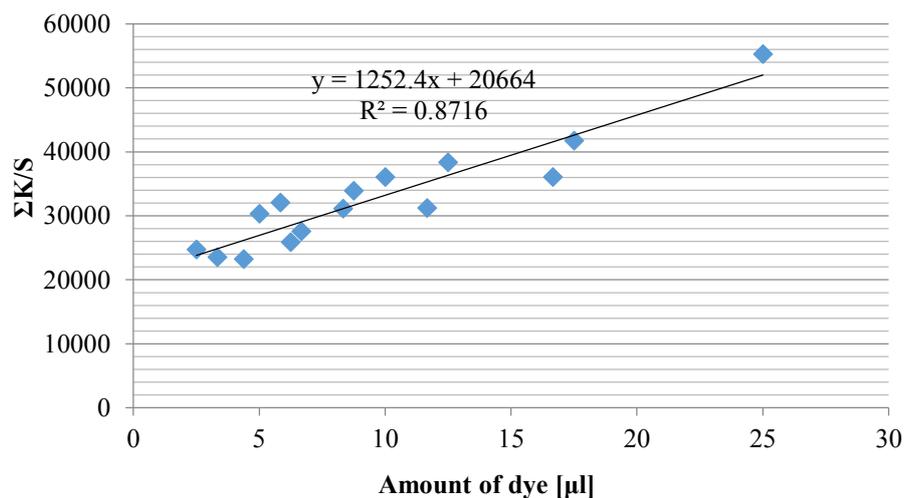


Fig. 3-12 Relationship between $\Sigma K/S$ value and the amount of dye about solvent blue 35

6. まとめ

新しい画像解析システムを構築し、淡色汚れについて汚れ量測定を行った。淡色汚れについてスタン R とソルベントブルー35 を用いて汚染布を作製し、画像解析アプリケーションを用いて汚れ量を測定した。その結果、画像解析アプリケーションで測定した $\Sigma K/S$ 値は、汚染布に滴下した濃度や滴下量に関係なく色素量に応じて増加したことが分かった。

文献

- 1) Izabela hager: Colour change in heated concrete, Fire technology, Vol.50, 945-958 (2014)
- 2) Wenbin Chen: Study on the cleaning effect of fisheries trays with image processing, The society of fisheries engineering, Vol.41(3), 209-216 (2005)
- 3) Tomoharu Inoue, Shin Nagai, Taku M. Saitoh, Hiroyuki Muraoka, Kenlo N. nasahara, Hiroshi Koizumi: Detection of the different characteristics of year-to-year variation in foliage phenology among deciduous broad-leaved tree species by using daily continuous canopy surface images, Vol. 22, 58-68 (2014)
- 4) Michael A. Crimmins, Theresa M. Crimmings: Monitoring plant phenology using digital repeat photography, Vol. 41, 949-958 (2008)
- 5) Rong Zhou, Lutz Damerow, Yurui Sun, Michael M. Blanke: Using colour features of cv. ‘Gala’ apple fruits in an orchard in image processing to predict yield, Precision Agric, Vol. 13, 580-580 (2012)
- 6) Yun Shan, Mark D. Normand, Micha Peleg: Estimation of the surface concentration of adhered particles by color imaging, Powder technology, Vol. 92, 147-153 (1997)
- 7) M. Riccardi, G. Mele, C. pulvento, A. Lavini, R. d’Andria, S. -E. Jacobsen: Non-destructive evaluation of chlorophyll content in quinoa and amaranth leaves by simple and multiple regression analysis of RGB image components, Photosynth Res, Vol. 10, 263-272 (2014)
- 8) Katherine Leon, Doming Mery, Franco Pedreschi, Jorge Leon: Color measurement in $L^*a^*b^*$ units from RGB digital images, Vol 39, 1084-1091 (2006)
- 9) Franco Pedreschi, Jorge Leon, Domingo Mery, Pedro Moyano: Development of a computer vision system to measure the color of potato chips, Vol. 39, 1092-1098 (2006)
- 10) Isabelle Philipp, Thomas Rath: Improving plant discrimination in image processing by use of different colour space transformations: Computers and Electronics in Agriculture, Vol. 35, 1-15 (2002)
- 11) 宮崎亜弓, 大矢勝, パーソナルコンピュータを用いた画像処理による汚れの定量法, 繊維消誌, **44**(7), 407-413 (2003)
- 12) 石川祐輔, 大矢勝, 重回帰分析を用いた画像情報処理システムによる洗浄性評価, 繊維消誌, **46**(6), 367-373 (2005)
- 13) 石川祐輔, 大矢勝, スポット状酸化鉄の画像処理による洗浄性評価, 繊維消誌, **49**(4), 280-

283 (2008)

- 14) 石川祐輔, 大矢勝, 画像処理による洗浄性評価への家庭用デジタルカメラの適用, *家政誌*, **59**(5), 307-311 (2008)
- 15) K. Muto, M. Oya, Quantitative Determination of Colored Oily Soil Adhered to Metal Surface Using Digital Image Data, *J. Oleo Sci.*, **60**(10), 505-513 (2011)

第 4 章

白色汚れに対する画像解析

1. 緒言

洗浄性を評価するための汚れ付着量の評価において、汚れの抽出操作を伴わない外観からの汚れ定量方法が適用できれば、洗浄試験や洗浄研究の効率は著しく高まる。洗濯科学協会の湿式汚染布のように、非常に均一に汚染された試験布は比較的精度高く表面反射率を計測することができるため、近年では湿式汚染布を用いた洗浄試験では、表面反射率の K/S 値から洗浄率を求める手法が一般的になってきている¹⁻³⁾。また、筆者らのグループでは、他の種々の汚れを用い、表面反射率からの汚れ定量を可能とするよう汚染状態を均一に整えて、測色色差計で求めた表面反射率の K/S 値と汚れの質量との対応に優れた酸化鉄汚れやタンパク質汚れの汚染布作製に取り組んできた⁴⁻⁶⁾。

しかし、汚染状態が不均一またはスポット状である場合には、測色色差計を用いて表面反射率から汚れ度合いを推定することが著しく困難となる。そのため、画像データを用いて汚れ度合いを見積もる手法について過去から数々の取り組みがなされてきた。青柳ら⁷⁾は画像解析装置から得たグレーレベルの情報を基に衿汚れの定量化に取り組んだ。陳⁸⁾はデジタルカメラから得た画像に2値化処理を行い画素数の計測から魚肉用トレイの洗浄性を評価する手法を提案した。田川ら⁹⁾、Gotoh, *et.al.*¹⁰⁾も同様の手法で顕微鏡画像からマイクロレベルでの汚れ除去性を評価している。また藤田ら¹¹⁾は、汚れの定量化ではないが、画像の汚れ部分を RGB データの主成分分析を利用して鮮明化する手法に取り組んでいる。

先行研究では画像データの利用に着目して種々の研究に取り組んできた。まず、RGB 値をそのまま XYZ 値の代替として用いる手法¹³⁾に着目し、白布にスポット状に付着させたモデル汚れ(染料)の画像の RGB 値から XYZ 値に重回帰式を用いて精度よく変換する方法¹⁴⁾、スポット状に付着させた酸化鉄の定量への適用¹⁵⁾、家庭用デジタルカメラを用いて定量する際の補正方法¹⁶⁾、金属板に付着した着色油汚れの定量への適応¹⁷⁾などについて検討してきた。

以上のように、表面反射率や画像データからの汚れ定量方法に関する研究はいくつかあるが、基本的には白色基質または明度の高い基質上に、明度の低い汚れが付着した状態を想定し、その外観から汚れ度合いを求めるものである。しかし逆に明度の低い基質に明度の高い汚れが付着する場合も有り得る。例えば、濃色衣類に付着した薄色土壌汚れや炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムなどの汚れなどが挙げられる。そこで本研究では、明度の低い平面基質および布基質に白色汚れを付着させ、その画像データから汚れ付着量に相関性のある値を求める手法について検討した。

2. 実験

2-1 汚れ作製

2-1-1 明度の低い汚れの試料作成

2-1-1-1 タイルに対する汚れ

明度の高い汚れのデータとの比較のため、まず明度の低い、濃色汚れ試料を作成した。クロロホルムを溶媒として 0.5 g/l となるように代表的な油性染料の 1 つであるスダン R を溶解して汚染液を調製した。次にその汚染液の 1/4 倍、1/3 倍、1/2 倍、2/3 倍の濃度となるよう溶液を調製し、計 5 種類の濃度の溶液を準備した。それぞれの濃度の溶液を白色のタイルに 20 μ l、40 μ l、60 μ l の 3 段階の容量を滴下して汚染試料を作成した。

2-1-1-2 白布に対する汚れ

次に布に対する汚れについても白布に有色汚れを付着させた試料を準備した。まずアセトンを溶媒としてスダンR 0.5 g/lとなるように色素を混合し汚染液を調製した。次に汚染液を希釈して1/4倍、1/3倍、1/2倍、2/3倍の濃度の溶液を調製し、計5種類の濃度の汚染液を準備した。それぞれの汚染液をポリエステル布(5 cm×5 cm)に20 μ l、35 μ l、50 μ lの3段階の容量をスポット状に滴下して汚染試料を作成した。

2-1-2 白色汚れ作製

2-1-2-1 タイルに対する汚れ

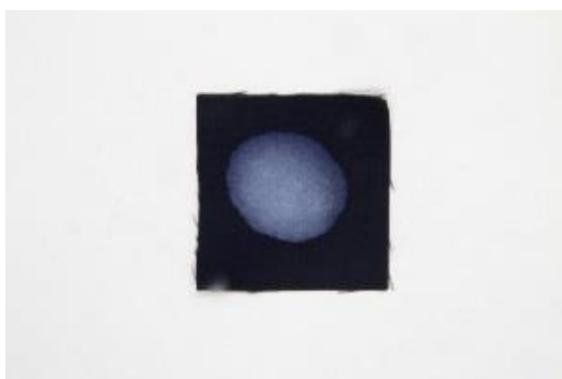
白色汚れを作製する場合に容易に均質な溶液を調整できる市販油性ペイント(油性スーパーコート、アサヒペン、成分：合成樹脂、顔料、紫外線劣化防止剤、サビドメ剤、有機溶剤)を用いてクロロホルムを溶媒として市販油性ペイント5.0 g/lとなるように調製した。その溶液を1/2倍、1/3倍、1/4倍、1/5倍の濃度となるよう、それぞれ攪拌し、5種類の濃度の白色ペイント汚染液を準備した。これらの溶液を黒色のタイルに20 μ l、60 μ l、100 μ lを滴下し、明度の低い平面基質に付着した明度の高い白色汚れ試料を準備した。

2-1-2-2 濃紺布に対する汚れ

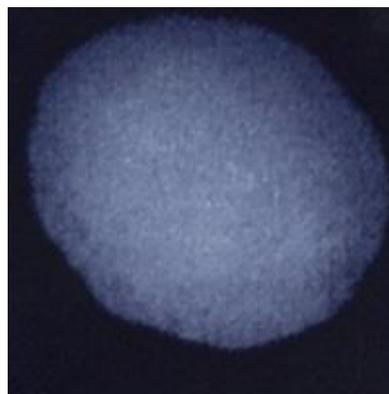
タイルを汚染したものと同種の白色の市販油性ペイントをモデル汚れとして用いた。但し、ペイントの粘性、および溶剤の高い揮発性のため、滴下液量を大きく変えることはできないため、ペイントの2.5 g、5.0 g、7.5 g、10.0 g、12.5 gをそれぞれ15.0 mlのクロロホルムで攪拌して溶解したものを汚染液とした。これらの溶液を5 cm×5 cmの濃紺系の布に100 μ lおよび200 μ lをスポット状に滴下し、汚染布を作製した。なお、白色ペイントの汚れの質量については、ペイントの比重(1.064 g/cm³)を考慮して求めた。

2-2 白色汚れに対する画像処理方法

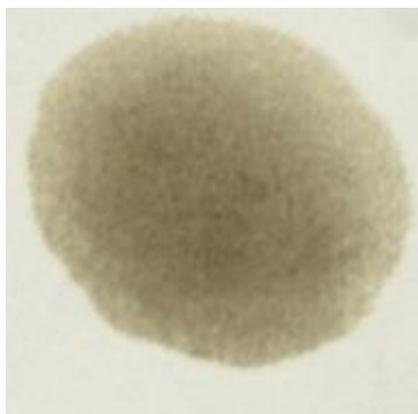
白色汚れに対しては、アプリケーションによる汚れ度合いの計算処理の前段階で、以下の画像加工を行った。撮影した汚れ画像(Fig. 4-1 (a))を元データとして取り込んだ後、試料の汚れ付着部のみを取り込むために画像切り取り作業を行う(Fig. 4-1 (b))。次に切り取った画像の白色汚れを仮想的に濃色汚れにするために淡色→濃色、濃色→淡色となるように色の反転操作を行う(Fig. 4-1 (c))。次に仮想的に濃色に変えた汚れ画像の基質部を除去し、汚れ部分のみを取り出す操作を行う(Fig. 4-1 (d))。この操作を行った後に、アプリケーションを用いて $\Sigma K/S$ 値を計算した。



(a)Original captured image



(b)Cutting off process



(c) Color reversal



(d) Eliminate substrate color element

Fig. 4-1 Image processing

3. 結果および考察

3-1 汚れの結果

3-1-1 明度の低い汚れ

3-1-1-1 白タイルに対する汚れ

白色の平面基質として白色タイルを用いた。染料汚れを付着させた試料について、汚れの面積、すなわち画像データ中の閾値以上のピクセル数と汚れの質量(汚染液の濃度と滴下量から求めた色素あるいはペイントの質量)との関係を見ると、Fig. 4-2 の結果となった。汚れの面積が滴下した時の汚染液の量に支配され、実際の汚れの質量とは直接的な関係が見られないことが明らかになった。汚染液を滴下させて乾燥させるという本研究の汚染方法では、ごく当然の結果であると判断されるが、汚れの面積のみを指標とする際の危険性が再確認できた。

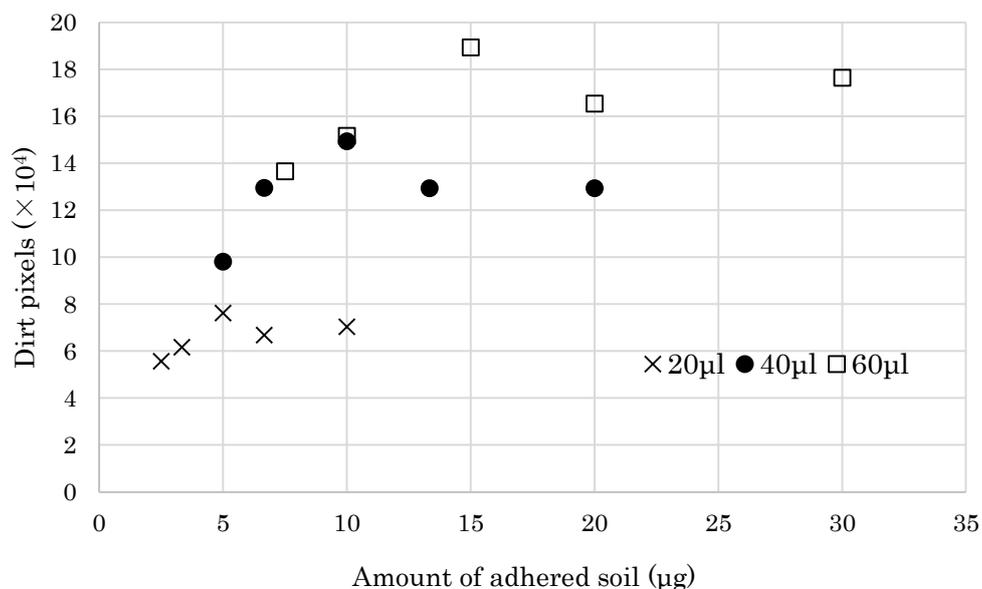


Fig. 4-2 Relationship between the amount of colored soil adhered to a white tile and the number of the dirt pixels

一方で $\Sigma K/S$ 値を計算すると、汚染液の滴下量に関係なく汚れの質量との対応が非常に良いことが分かる(Fig. 4-3)。

ここで、滴下量を 60 μl と一定にして汚染液の濃度のみを変化させた場合の K/S 値の分布(Fig. 4-4~4-8)をみると、汚染液の濃度が低い場合は薄い色の部分のピークが主体で、汚れ濃色部でのピークは認められない。この色の薄い部分のピークは、タイルに溶液を滴下したときに溶液が広がって薄い汚れが付着した部分に基因するものである。

しかし、汚染液の濃度が高くなるに従って、薄い色部分のピークとは別に、より濃色部での汚れのピークが明確になり、そのピークが汚れの質量の増加と共に、白色部のピークから離れていく様子がわかる。これは、汚染液濃度が高くなると、汚れの部分が全体的に濃くなるのではなく、むしろ濃色部分が出現するような形で汚染が進むことを示している。また、その傾向は肉眼的にも確認できた。

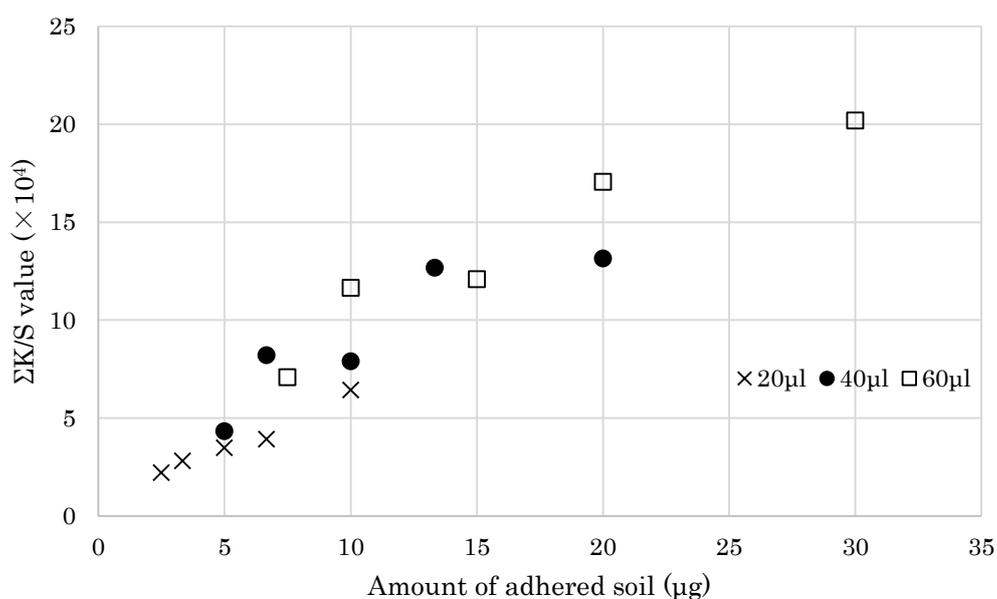


Fig. 4-3 Relationship between $\Sigma K/S$ value and the amount of dark-colored soil (dye) adhered to a white tile

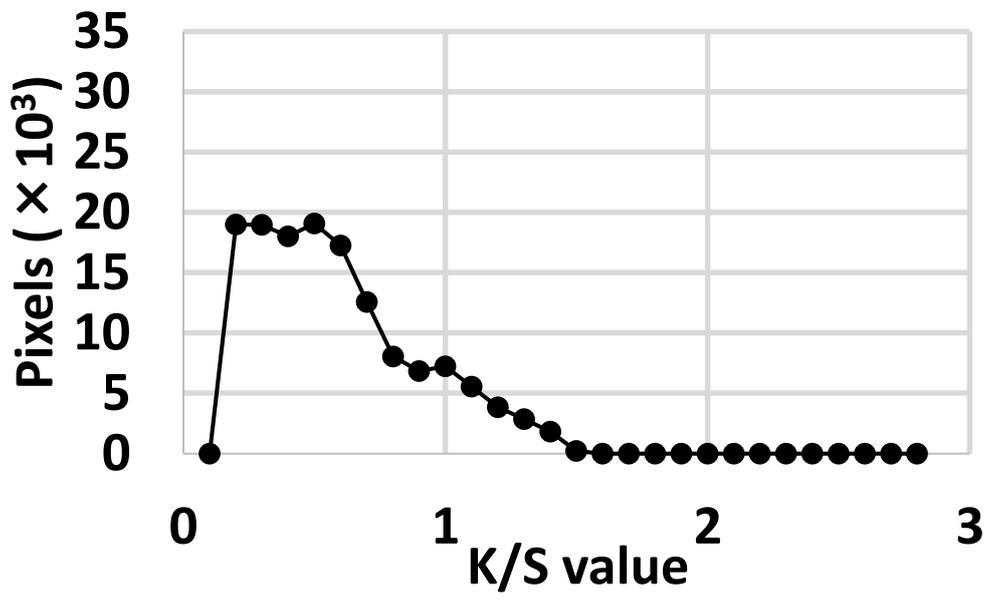


Fig. 4-4 Frequency distribution of K/S values of colored dirt image data (60 μl was dropped to a white tile) (1/4 of Std. Conc.)

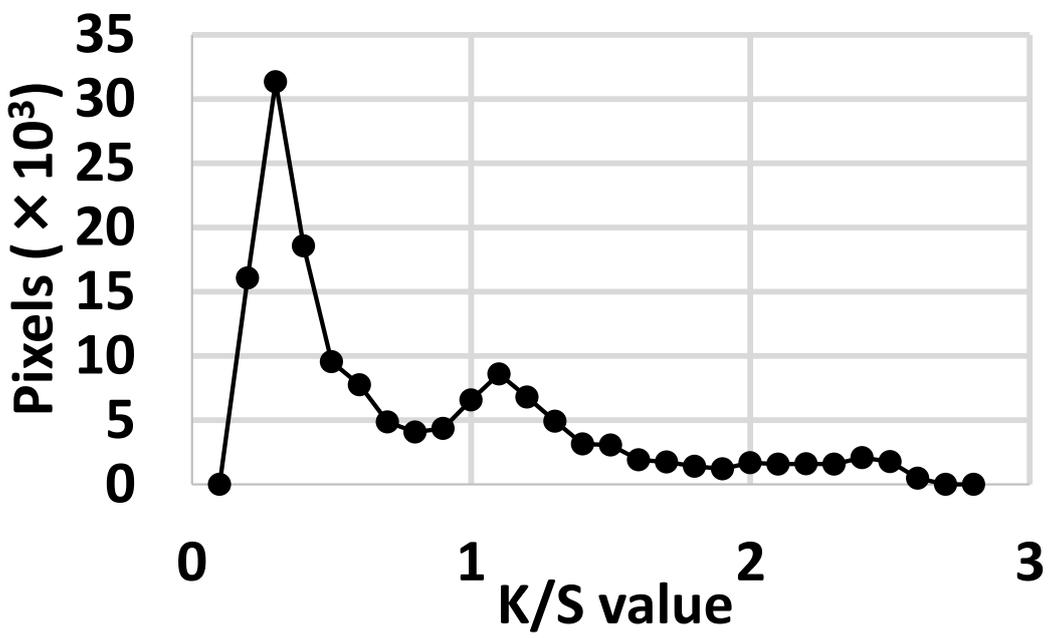


Fig. 4-5 Frequency distribution of K/S values of colored dirt image data (60 μl was dropped to a white tile) (1/3 of Std. Conc.)

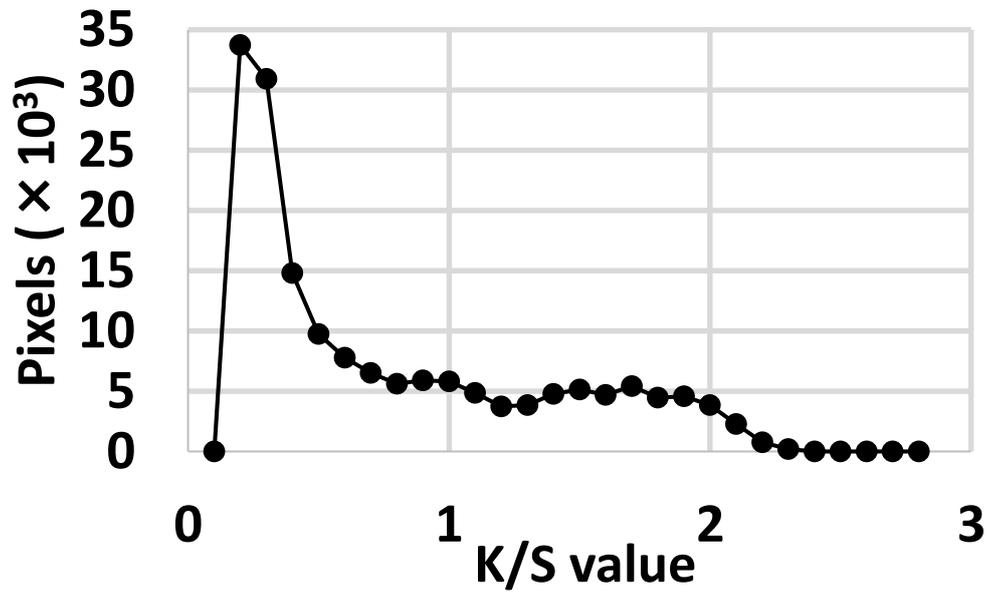


Fig. 4-6 Frequency distribution of K/S values of colored dirt image data (60 μ l was dropped to a white tile) (1/2 of Std. Conc.)

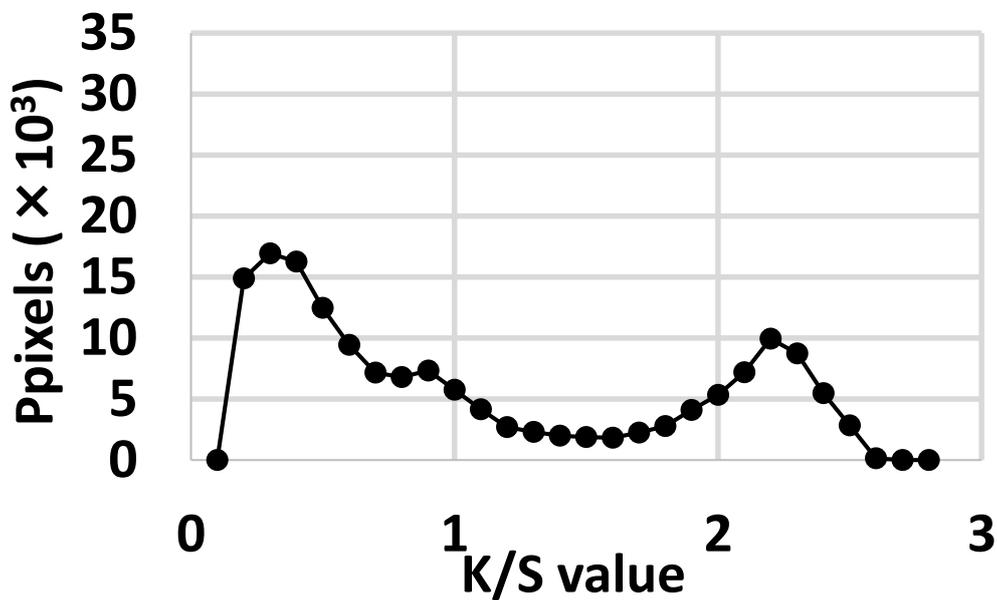


Fig. 4-7 Frequency distribution of K/S values of colored dirt image data (60 μ l was dropped to a white tile) (2/3 of Std. Conc.)

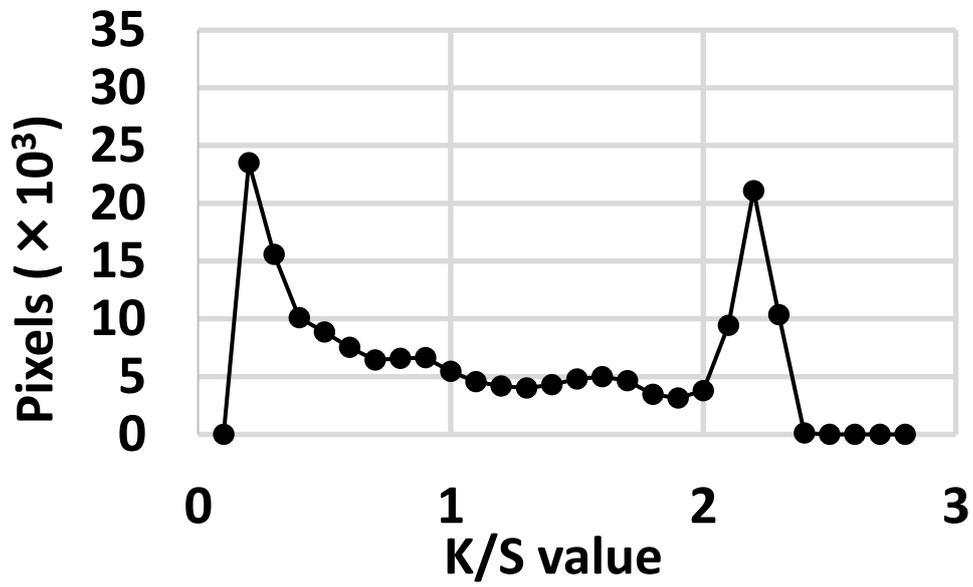


Fig. 4-8 Frequency distribution of K/S values of colored dirt image data (60 μ l was dropped to a white tile) (Std. Conc.)

このように汚れの凝集状態にも違いが生じる程度に汚れの付着状態に差が生じているが、ピクセルごとの K/S 値に変換することでその影響を小さく抑えることができたと考えられる。

3-1-1-2 白布に対する汚れ

布試料の場合、汚れが布に浸透して表裏ともに外観を変化させ、表面と裏面での汚れ度合いに違いが生じる恐れがあるので、その点についてまず検討した。その結果、汚れの質量が多くなると $\Sigma K/S$ 値の両面の差が大きくなる傾向が認められた(Fig. 4-9)。

しかし、その平均値と汚れの質量との関係を見ると、非常にきれいな相関性が得られた(Fig. 4-10)。白布に付着した有色汚れの $\Sigma K/S$ 値の有効性については過去にも検討してきたが、画像データで十分な精度の定量が可能であることが再確認でき、また表裏の差がある場合でも、 $\Sigma K/S$ 値の平均を採用することで対応できることが分かった。

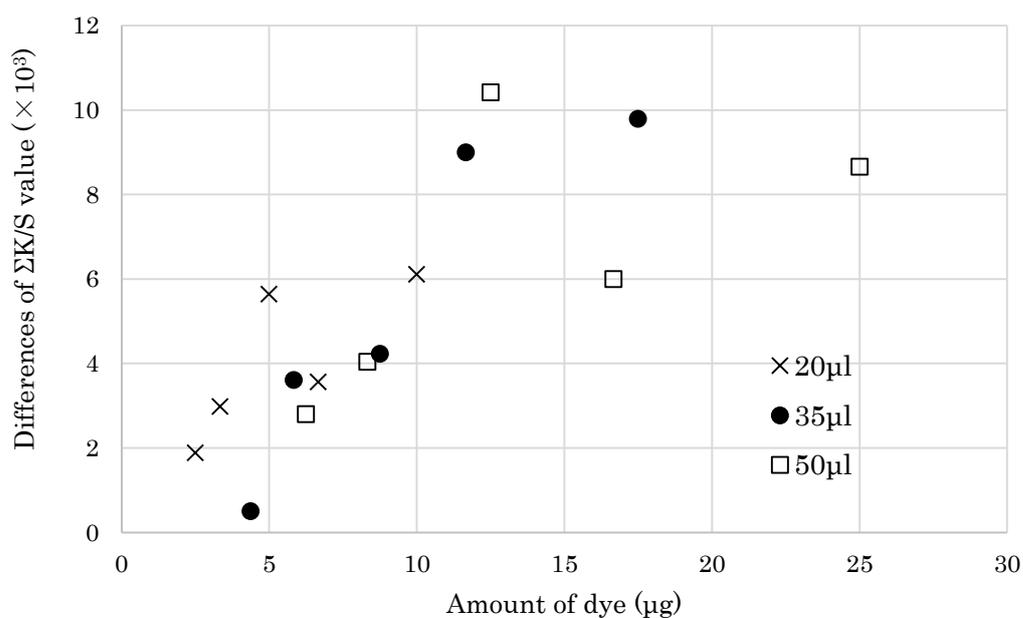


Fig. 4-9 Differences of $\Sigma K/S$ values between front side and back side of the white cloth

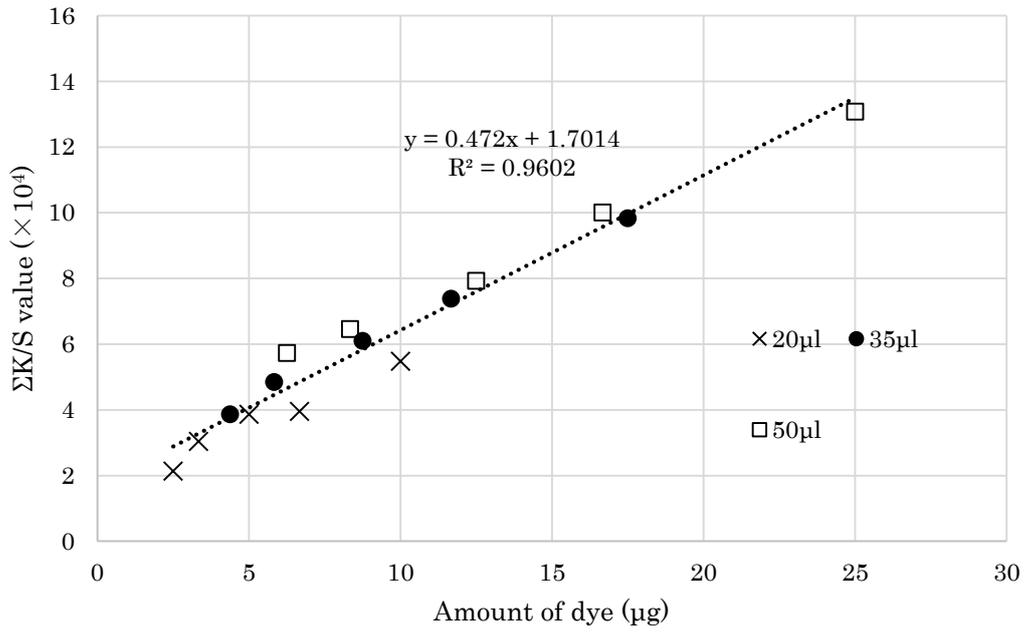


Fig. 4-10 Relationship between $\Sigma K/S$ value and the amount of dye soiled to white cloth

3-1-2 白色汚れ

3-1-2-1 黒タイルに対する汚れ

黒色の平面基質として黒色タイルを用い、白色ペイント汚れを付着させた試料について、汚れの面積と汚れの質量との関係を見ると、やはり面積は汚れの質量とは直接的に関係せず、むしろ汚染液の滴下量との関連性が高いことが確認できた(Fig. 4-11)。

しかし、RGB 値を反転処理したデータをもとに算出した $\Sigma K/S$ 値を計算すると、汚れの質量との間に非常に良い相関性が認められた(Fig. 4-12)。

また、汚染液の滴下量を 20 μl と一定にして汚染液濃度による K/S 値の分布の変化を観察すると Fig. 4-13~17 のようになった。白色タイルへの染料汚れの付着状態で見られた淡色部分でのピーク、つまり汚染液が広がることによる薄い部分のピークが見られる場合と見られない場合があり、特に規則的な変化は観察できなかつた。これはペイントに粘性があるために溶液が薄く広がる現象が起こりにくく、付着状態の再現性が低いことを示していると思われる。また、このピークに関して濃色と白色による違いも影響していると考えられる。但し、汚染液濃度が高まると、汚れ部分のピークが図中の右側にシフトしていく傾向は有色汚れの場合と同様に認められた。

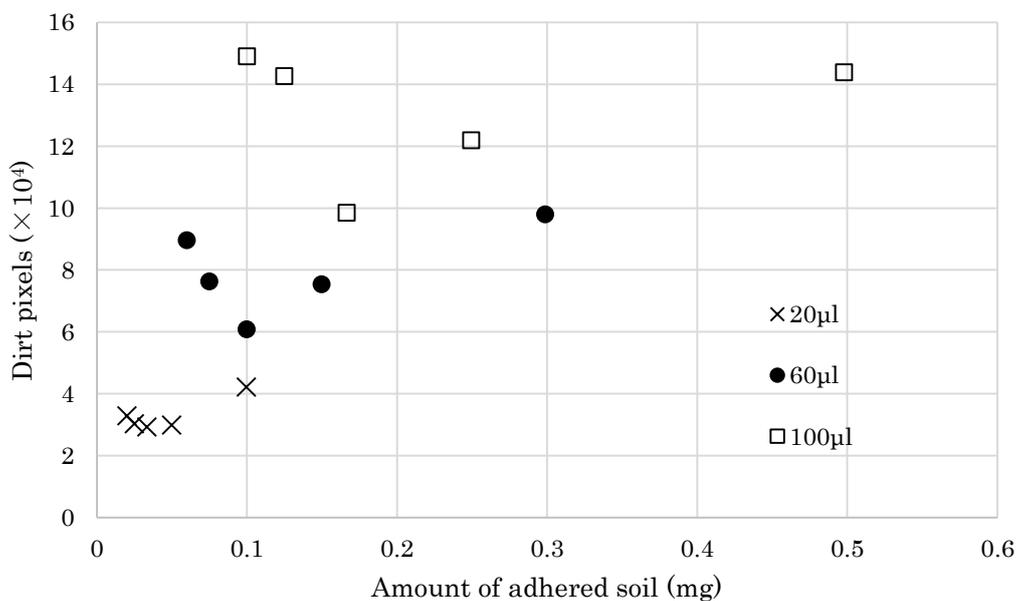


Fig. 4-11 Relationship between the amount of white soil adhered to a black tile and the number of white dirt pixels

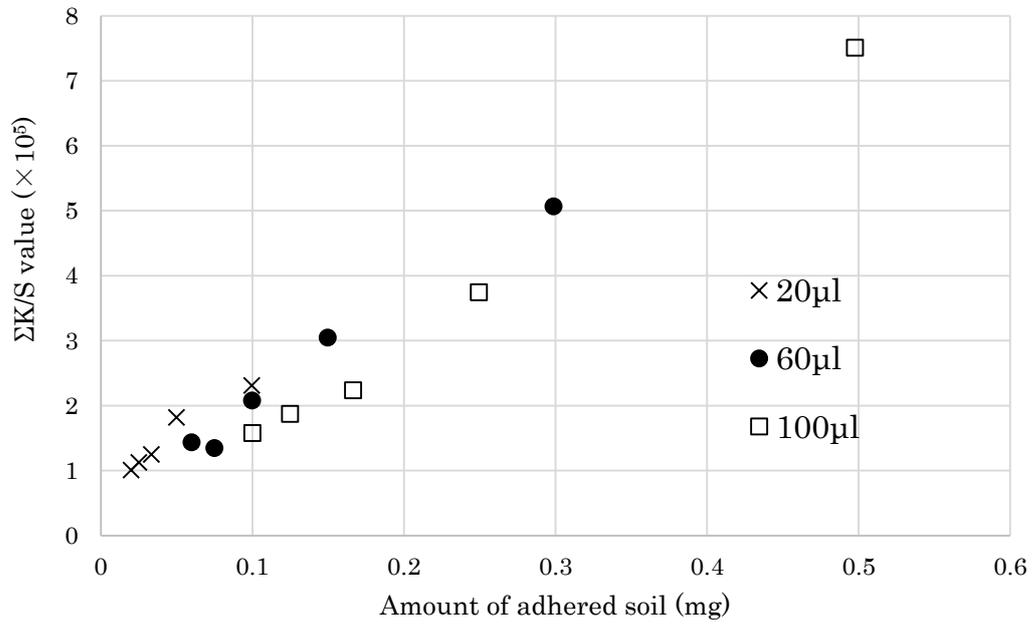


Fig. 4-12 Relationship between $\Sigma K/S$ value and the amount of white soil adhered to a black tile

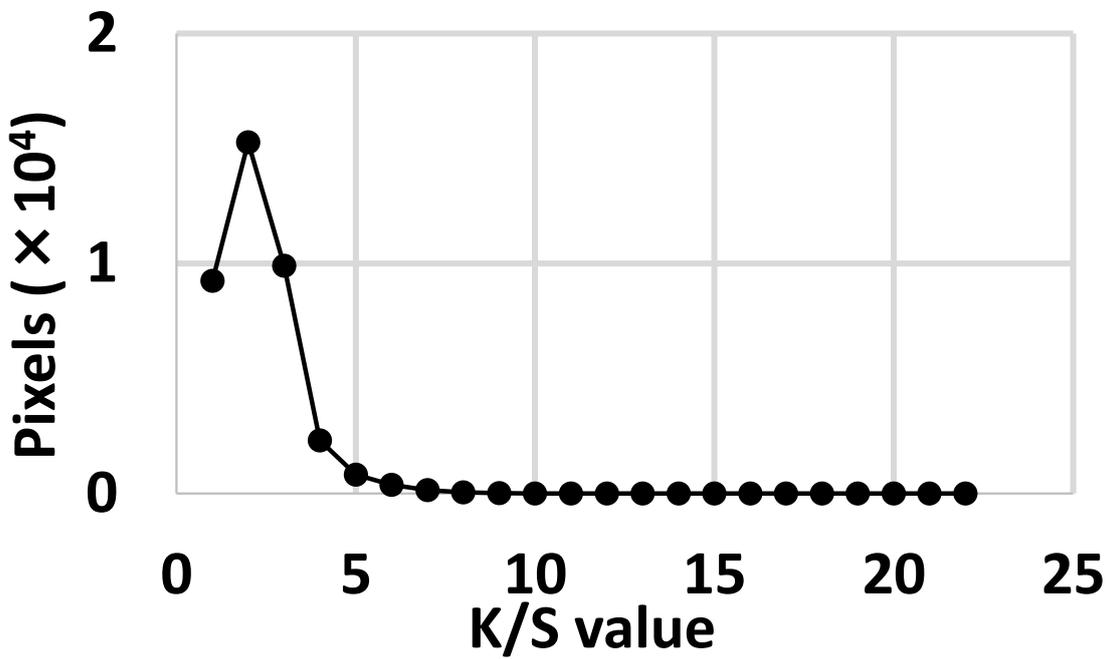


Fig. 4-13 Frequency distribution of K/S values of white dirt image data (20 μ l was dropped to a black tile) (1/5 of Std. Conc.)

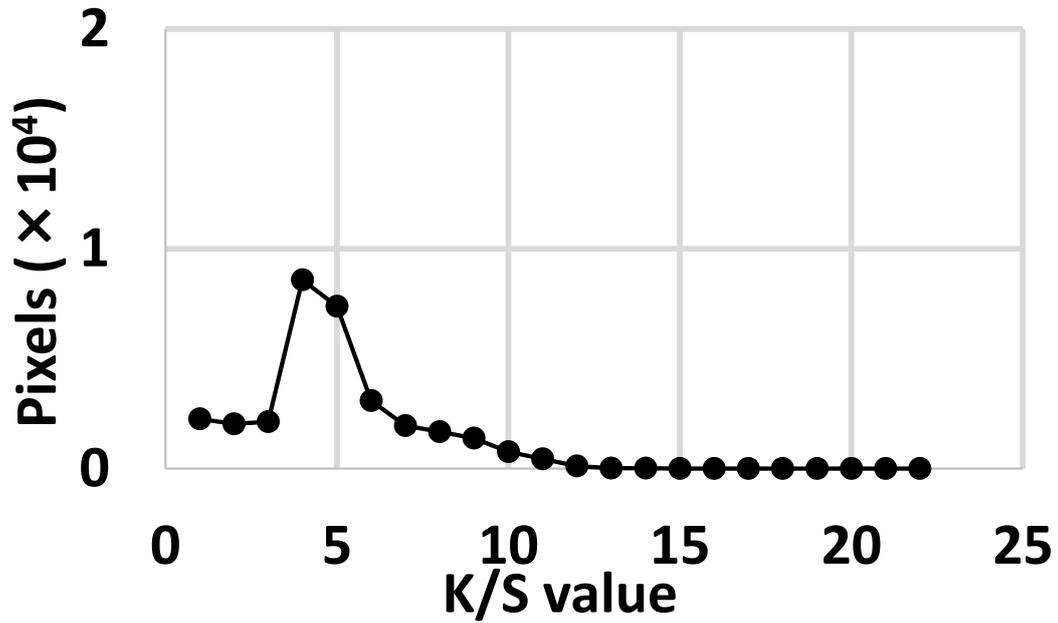


Fig. 4-14 Frequency distribution of K/S values of white dirt image data (20 μ l was dropped to a black tile) (1/4 of Std. Conc.)

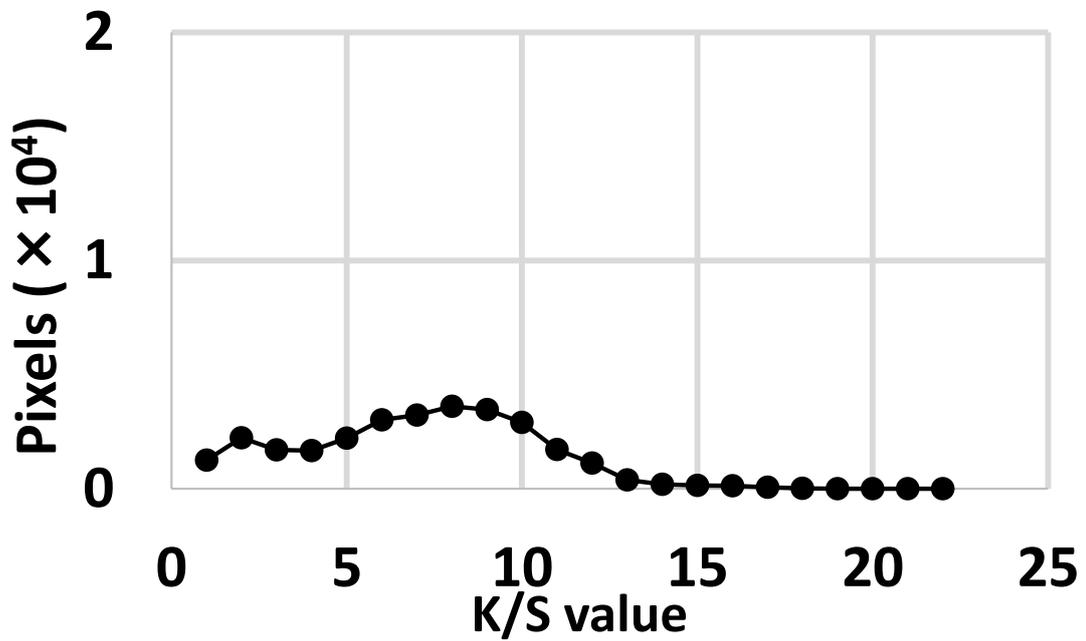


Fig. 4-15 Frequency distribution of K/S values of white dirt image data (20 μ l was dropped to a black tile) (1/3 of Std. Conc.)

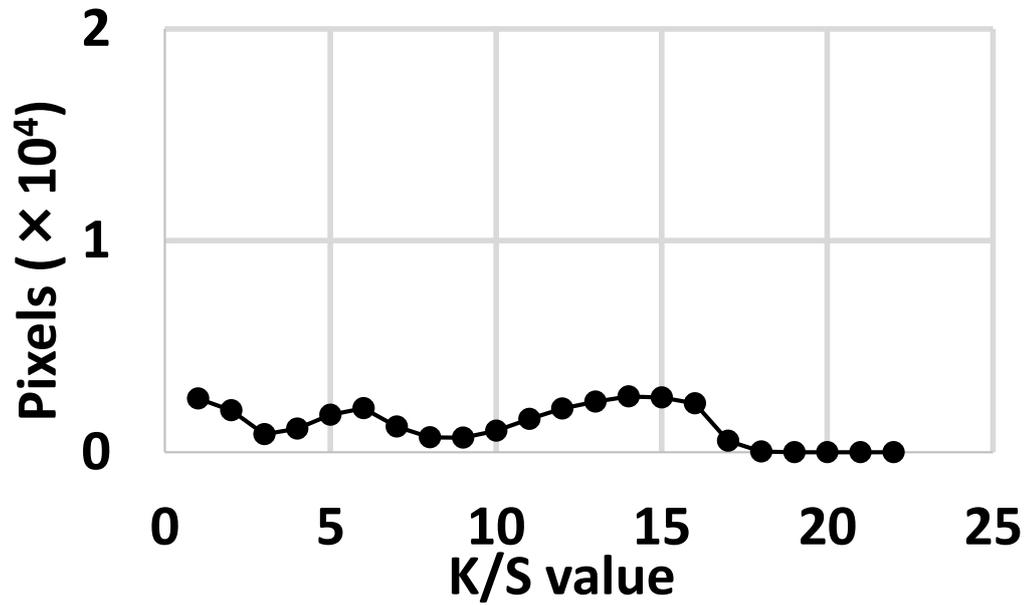


Fig. 4-16 Frequency distribution of K/S values of white dirt image data (20 μ l was dropped to a black tile) (1/2 of Std. Conc.)

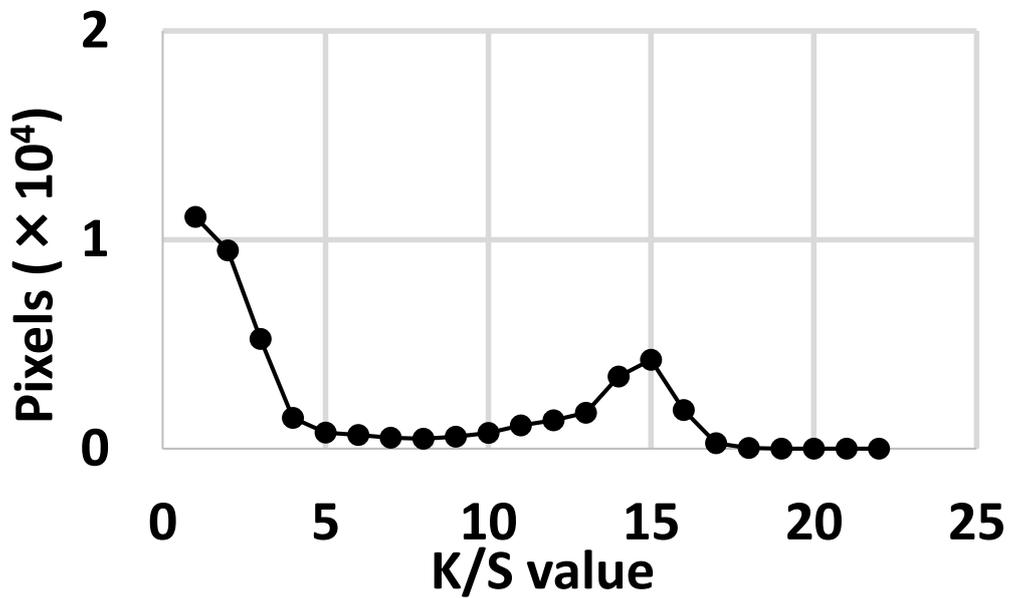


Fig. 4-17 Frequency distribution of K/S values of white dirt image data (20 μ l was dropped to a black tile) (Std. Conc.)

3-1-2-2 黒布に対する汚れ

明度の低い布試料に白色ペイントを付着させた場合の表裏の差を Fig. 4-18 に示す。必ずしも明確ではないが、汚れの質量が多くなると $\Sigma K/S$ 値の表裏の差も大きくなる傾向が認められる。

そして、その表裏の $\Sigma K/S$ 値の平均値を汚れの質量に対してプロットすると、比較的きれいな相関性が認められた(Fig. 4-19)が、染料をモデル汚れとした Fig. 4-10 に比べるとばらつきは大きくなった。用いた汚れがペイントであり、膜を形成しやすい性質から染料よりは汚れ同士の凝集性が高いと思われる、ミクロなレベルでの均一性に欠けることが原因になっていると思われる。しかし、濃紺布に対する白色汚れに対しても汚れの質量と $\Sigma K/S$ 値の相関性は確保できたものと考えられる。

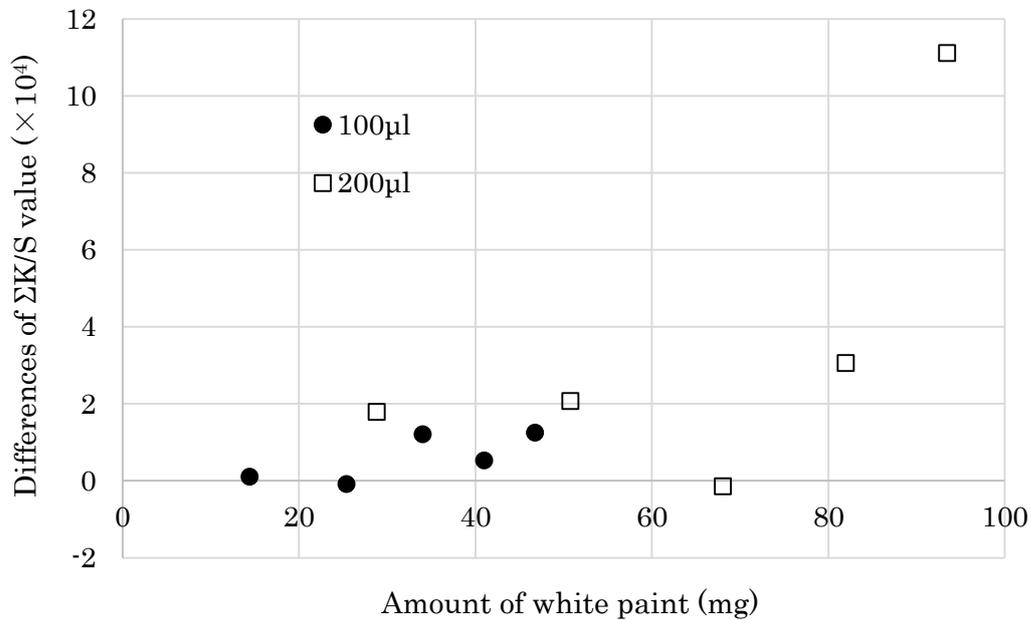


Fig. 4-18 Differences of $\Sigma K/S$ values between front side and back side of the black cloth

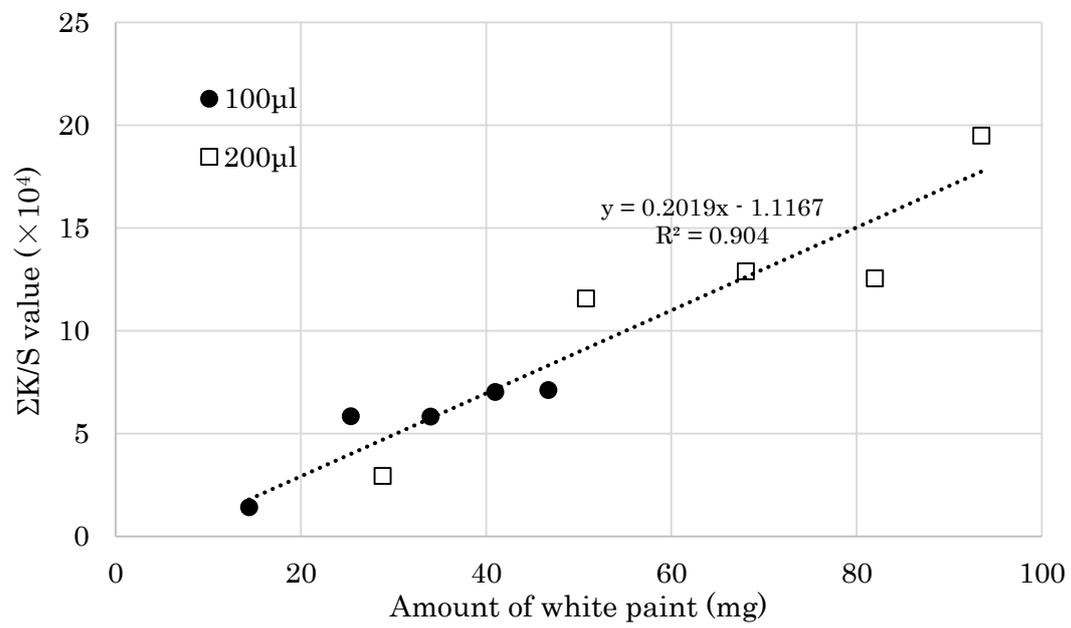


Fig. 4-19 Relationship between $\Sigma K/S$ value and the amount of white paint adhered to black cloths

4. まとめ

本研究では画像から汚れ度合いを測定するアプリケーションを開発し、白色タイル、白色布に赤色染料を付着させた試料、黒色タイル、濃紺布に白色ペイントを付着させた試料を用いた実験を行って評価し、以下の結果を得た。

- 1) 平面基質上に付着した汚れに関して、有色汚れ、白色汚れともに、汚れの面積と汚れの質量が必ずしも対応しない。
- 2) 平面基質に付着した汚れの $\Sigma K/S$ 値は汚れの質量と良く対応する。白色汚れでも RGB 値の反転操作を取り入れることによって、 $\Sigma K/S$ 値は汚れの質量と非常に相関性の高い比例関係を示した。
- 3) 布汚れについては表と裏の $\Sigma K/S$ 値には差が見られたが、表裏の平均の $\Sigma K/S$ 値を用いることによって汚れの質量との相関性が得られた。

以上から、平面基質、布基質どちらの場合でも、画像データから白色汚れなど明度の高い汚れの質量に相関性のある値を求めることが可能であることが示唆された。

文献

- 1) Y. Ishikawa, M. Oya, Application of Statistical Analysis to Mixed Soil Detergency, *J. Oleo Sci.*, **57**(2), 99-105 (2008)
- 2) M. Oya, Small Scale Washing Test System with a Magnetic Stirrer as a Model of Pulsator Type Washing Machine, *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses.*, **49**(2), 139-145 (2008)
- 3) K. Gotoh, K. Harayama, Application of ultrasound to textiles washing in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, **20**(2), 747-753 (2013)
- 4) 大矢勝, 大島紀子, 理論的洗浄研究のための親水性固体粒子汚染布, 疎水性固体粒子汚染布, 及びたん白質汚染布の作製法, *家政誌*, **61**(8), 483-491 (2010)
- 5) Kurono, R; Nishio, N; Oya, M, Derivation of Quantitative Removal Efficiency of Protein Stain from K/S Value of Washing Test Fabric Soiled with Hemoglobin, *J. Oleo Sci.*, **62**(4), 223-229 (2013)
- 6) 黒野理枝, 大矢勝, 改良型ヘモグロビン汚染布の漂白試験への適合性, *繊維消誌*, **54**(8), 750-757 (2013)
- 7) 青柳宗郎, 峰岸裕, 画像解析による衿汚れの定量化, *表面科学*, **6**, 90-93 (1985)
- 8) 陳文彬, 画像解析による魚肉用トレイの洗浄効果に関する研究, *水産工学*, **41**(3), 209-216 (2005)
- 9) 田川由美子, 後藤景子, 超音波を利用したポリエチレンテレフタレート表面からの汚れ除去, *家政誌*, **62**(12), 767-774 (2011)
- 10) K. Gotoh, N. Yu, Y. Tagawa, Evaluation of removal of model particulate and oily soils from poly(ethylene terephthalate) films by microscopic image analysis, *J. Oleo Sci.*, **62**(2), 73-79 (2013)
- 11) 藤田和弘, 桶谷新也ほか, PCA と Negentropy を用いた布の汚れの鮮明化画像処理, *情報*

- 科学技術フォーラム講演論文集, **9**(3), 39-44 (2010)
- 12) 宮崎亜弓, 大矢勝, パーソナルコンピュータを用いた画像処理による汚れの定量法, *繊維消誌*, **44**(7), 407-413 (2003)
 - 13) 石川祐輔, 大矢勝, 重回帰分析を用いた画像情報処理システムによる洗浄性評価, *繊維消誌*, **46**(6), 367-373 (2005)
 - 14) Y. Ishikawa, S. Orito, M. Oya, Washing Efficiency Analysis Based on a Concept of Statistical Distribution, *J. Oleo Sci.*, **55**(10), 511-519 (2006)
 - 15) 石川祐輔, 大矢勝, スポット状酸化鉄の画像処理による洗浄性評価, *繊維消誌*, **49**(4), 280-283 (2008)
 - 16) 石川祐輔, 大矢勝, 画像処理による洗浄性評価への家庭用デジタルカメラの適用, *家政誌*, **59**(5), 307-311 (2008)
 - 17) K. Muto, M. Oya, Quantitative Determination of Colored Oily Soil Adhered to Metal Surface Using Digital Image Data, *J. Oleo Sci.*, **60**(10), 505-513 (2011)

第 5 章

着色油の洗浄性評価

1. 諸言

洗浄に関する研究で、汚れの残存量や洗浄性を評価する方法は極めて重要な因子である。カーボンや酸化鉄、また色素など、汚れ自体に色があるものは、その色から洗浄性を評価することができるが、油には可視光を吸収する性質がないので、そのまま色で評価することはできない。過去に行われた油汚れの定量法としては、重量法、クロマトグラフィー機器分析、各種トレーサーを用いる方法などが挙げられる。

重量法は油汚れを有機溶剤で抽出して、有機溶剤を蒸発させた後の油成分の重量を測定するというパターンが一般的で、近年でもリパーゼの開発研究においてオリーブオイルやトリオレインの洗浄性評価に採用されている¹⁻³⁾。クロマトグラフィー機器分析としては、TLC-FID 法（イアトロスキアンなど）での定量分析が洗剤成分としてのリパーゼの活用のための研究によく用いられてきた⁴⁻⁶⁾。

しかし、抽出操作を伴う科学機器分析は時間・労力の点で非常に不利であり、一種の破壊的検査になるため、時間経過を観察するタイプの研究に使いにくい。Bourne ら⁷⁻⁹⁾は洗浄の速度論研究に非破壊型の汚れモデルとしては放射性元素をトレーサーとして用いた。Scott¹⁰⁾は油性汚れの洗浄メカニズム解析に C14 ラベルしたオクタデカン、トリパルミチン、ステアリルアルコール、ステアリン酸を用いて油性汚れの洗浄メカニズムに関する研究を行った。Raney ら¹¹⁾は 3H ラベルのオクタデカンと 14C ラベルのオレイルアルコールを用いて極性・無極性油の混合油への PIT の影響を報告した。Chi ら¹²⁾はモーターオイルに H3 ラベルしたトリグルセリドをトレーサーとして配合して洗浄試験を行った。しかし、放射性同位元素は規制も厳しく洗浄試験には望ましい方法ではない。Flipsen ら¹³⁾はオリーブオイルを臭素化して蛍光 X 線分析で定量したが、臭素化によってオリーブオイルの性質は変化する。

簡易的な方法としては着色した油成分を汚れに用いる方法や色素トレーサーを用いる方法がある。Roosmalen, *et.al.*¹⁴⁾はカーボンブラック／グリース混合汚れや着色バターの色差から液体二酸化炭素の洗浄性を評価し、Chi *et.al.*¹²⁾は着色した使用済みのモーターオイルを、Aramaki¹⁵⁾は着色リップスティックをそのまま用いて反射率から汚れ量を求めた。Watanabe ら^{16,17)}はファンデーションを人工皮革に付着させたものを試料とし、L 値の差から洗浄性を求めた。

洗浄試験には様々な誤差要因があるため、条件を整えて大量のサンプルを試験する必要があるため、色素トレーサーの利用は効率的である。油性汚れの洗浄試験に色素トレーサーを利用する研究として、Goel, *et.al.*¹⁸⁾はソルベントレッド 27 (オイルレッド O) の 0.1 g を 100 ml のヘキサデカンに溶解した後ろ過して着色油汚れを調製し、繊維重量比の約 42 % を繊維に付着させて汚染布を作成する方法を提案し、K/S 値の差が汚れの重量の差に直線関係が成立することを示した。彼はこの研究と同じオイルレッド O と油を混合した汚染液に布を浸漬してテスト試料を作成し、抽出液の吸光度から洗浄性を求める研究¹⁸⁻²²⁾を行った。油性色素にオレイン酸を混合した汚染液に布を浸漬してテスト試料を作成して洗浄試験を行うものなどもある²³⁻²⁴⁾。

先行研究では種々の汚れに関する洗浄速度論的な研究を行うことを目的として、(1)抽出操作なく洗浄過程での洗浄率変化を見ることができ、(2)質量単位での洗浄率を求めることができる、(3)製法や測定が容易で洗浄率のばらつきの要素を補うために多数のサンプルを扱うことができる、(4)種々の汚れの種類に対応できる、という条件を満たす汚染試料を探索してきた。理論研究として、油性染料を汚れモデルとして画像から汚れ量を見積もる方法²⁵⁾、酸化鉄汚染布を用いて表面反射率から洗浄性を評価する方法²⁶⁾、湿式人工汚染の表面反射率から洗浄性を評価する方法²⁷⁾などに取り組んできた。また、有色タンパク質汚れとしてヘモグロビンを用いて表面反射率からタンパク質量を求める研究²⁸⁾や金属表面に付着した有色油汚れの定量を画像データから計算する方法²⁹⁾などにも取り組んできた。

今回は油汚れの種類として極性の脂肪酸、中極性の脂肪、無極性の炭化水素の3種の油汚れを研究対象として、色素トレーサーを含んだ油汚れ汚染布を作成し、質量単位の洗浄率を求める手法について検討した。作成した汚染布を用いて市販洗剤の比較実験を行い、洗剤の種類の特徴に差が出るか検討した。

2. 方法

2-1 材料

脂肪酸のモデル汚れとしてオレイン酸（和光純薬）とパルミチン酸（和光純薬）、トリグリセリドのモデル汚れとして大豆油（純正化学）と牛脂（純正化学）、炭化水素のモデル汚れとして n-オクタデカン（東京化成）を用いた。また色素トレーサーとしてスダン I～IV の中から最も濃色であるスダンIV（片山化学、分子量 380.44）を用いた。

2-2 汚染布の作成

脂肪酸汚れとしてオレイン酸とパルミチン酸を重量比で 9 : 1 に混合したものを、トリグリセリド汚れとして大豆油と牛脂を重量比で 1 : 1 に混合したものをモデル汚れとした。今回は油性汚れに対して色素の質量が無視できる程度で、かつ反射率が 30～40%程度に収まるように調整し、油性汚れの 1/500 重量の色素を混合することとした。それぞれの油性汚れ 10 g とスダンIV 20 mg をトルエンに溶解して 100 ml としたものを汚染液とした。汚染液の温度はおよそ 20 °C に保った。汚染液を木綿カナキン（洗濯科学協会、50×50 mm²）にマイクロピペットで 500 μl 付着させ、低温乾燥機（約 60～70 °C）で乾燥させ、20 °C のインキュベータ内で 24 時間保存したものを汚染布として用いた。

脂肪酸汚れ・トリグリセリド汚れの汚染液と同様に、オクタデカン 10 g とスダンIV 20 mg をトルエンに溶解して 100 ml とした。綿布（50×50 mm²）に 500 μl 付着させ、熱を用いずに 20 °C で乾燥させ、24 時間保存したものを汚染布として用いた。脂肪酸汚れ・トリグリセリド汚れの場合と異なり、熱を用いずに乾燥させるのは、オクタデカンは蒸発しやすく、加熱によって揮発する傾向があるためである。

なお、作成した汚染布の平均表面反射率（標準偏差）は、脂肪酸汚染布が 39.2% (1.81%)、

トリグリセリド汚染布が 36.7% (0.60%)、オクタデカン汚染布が 43.0% (0.59%) となっており、比較的均一な汚染布が作成できた。いずれの汚染布も、布に対する油性汚れ濃度は 147 mg/g(布)、色素濃度は 0.29 mg/g(布)である。

2-3 洗浄試験

洗浄にはターゲットメーター(大栄科学、TM-4)を用い液量 1 l で洗浄し、その後すすぎ操作を行った後、自然乾燥した。

油性汚れの表面反射率による洗浄率と油汚れの関係をみる実験ではドデシル硫酸ナトリウム水溶液を用いて攪拌速度、洗浄時間、ドデシル硫酸ナトリウムの濃度等を適宜変化させて実験を行い、汚れ除去レベルの異なる試料を作成した。

また、各種市販洗剤の洗浄力比較の実験では 19 種類の市販洗剤と JIS K 3362-1990 STP 配合型標準指標洗剤 (Table 5-1) を標準使用濃度で用いた。Dp-1～Dp-6 は弱アルカリ性粉末合成洗剤、Sp-1～Sp-4 は粉石けん、DI-1～DI-7 は液体合成洗剤、SI-1～SI-2 は液体石けん、最後の S-D は JIS 指標洗剤である。弱アルカリ性粉末合成洗剤と粉石けんは、その標準仕様濃度で pH が 10.3～10.5 程度の範囲で、液体洗剤は中性から非常に弱いアルカリ性の範囲に入るものが多い。

使用した水の硬度は蒸留水に塩化カルシウムを溶解することによって調製した。

着色脂肪酸汚染布、着色トリグリセリド汚染布、湿式人工汚染布 (洗濯科学協会) をそれぞれ 5 枚ずつ洗浄した。洗浄時間は 5 min、洗浄温度は 30 °C、攪拌速度は 120 rpm と一定にし、バランス布は入れず 5 枚の汚染布のみを洗浴に入れて洗浄した。

洗浄後の汚染布 5 枚を洗浄液から取り出した後、水道水 (約 1 l) で軽くすすいだのち乾燥した。

2-4 表面反射率による洗浄率の算出

洗浄力評価には、デジタル測色色差計 (日本電色工業 ZE2000(Fig. 5-1)) を用いて行った。同系色の汚染布を 5 枚重ねて測定した。汚染布 1 枚ずつの表裏一ヶ所ずつの表面反射率 (Y 値) を平均し、次式から Kubelka-Munk の K/S 値及び洗浄率の算出を行った。

$$K/S=(1-R)^2/2R \quad [1]$$

$$D(\%)=\{(K/S_s-K/S_w)/(K/S_s-K/S_0)\} \times 100 \quad [2]$$

ここで K は光吸収係数、S は光拡散係数、D は洗浄率、K/S_s は汚染布の K/S 値、K/S_w は洗浄布の K/S 値、K/S₀ は原白布の K/S 値である。



Fig. 5-1 Color difference meter ZE-2000 (Nihon Denshoku Ind. Co.)

Table 5-1 Commercial detergent

Symbol	Surf. Conc. (%)	pH	LAS	α -SF	SOAP	AE	MEE	Water softner	alkaline
Dp-1	0.17	10.5	○			○		○	○
Dp-2	0.13	10.5	○					○	○
Dp-3	0.14	10.5		○	○	○		○	○
Dp-4	0.14	10.5		○	○	○		○	○
Dp-5	0.16	10.5	○			○		○	○
Dp-6	0.13	10.5	○					○	○
Sp-1	0.72	10.6			○				○
Sp-2	0.98	10.3			○				
Sp-3	1.00	10.5			○				○
Sp-4	1.16	10.3			○				
DI-1	0.26	6.9				○			
DI-2	0.29	6.9				○			
DI-3	0.24	6.9		○		○			
DI-4	0.18	7.3					○		○
DI-5	0.24	7.7	○			○			○
DI-6	0.25	8.2	○			○		○	○
DI-7	0.18	8	○		○	○		○	○
SI-1	0.50	9.5			○				
SI-2	0.51	10.1			○				○
D-S	0.20	9.8	○						○

2-5 イアトロスキャンによる油性成分の定量

TLC-FID 法のイアトロスキャン (MK-5) を用いて油性成分を定量した。まず、油分 (脂肪酸、トリグリセリド、炭化水素) の検量線を作成した。内部標準物質として、既に試料とピークの重ならないことがわかっているマンデル酸ベンジルを加えてクロロホルム溶液を調製し、重量比でサンプルと内部標準物質の比が 0.25 : 1、0.5 : 1、1 : 1、2 : 1、4 : 1 となるように調整した。

ロッドを活性化するために空焼きを行い、不純物がロッドに付着していないか確認して毛細管を用いて 1 本のロッドにつき 1 μ l スポットを行った。スポット後に展開溶媒の入った展開層にロッドを入れて展開した。展開溶媒には脂肪酸及びトリグリセリドの場合、ベンゼン : クロロホルム : ギ酸を 120 : 30 : 1 に混合したものを、炭化水素の場合ヘキサン : ジエチルエーテルを 65 : 5 に混合したものを 70 ml 用いた。ベンゼン・クロロホルム・ギ酸の混合溶媒を作成する際には、ベンゼンとクロロホルムを先に混合し、そのあとにギ酸を混合した。

展開後、脂肪酸とトリグリセリドの場合はロッドドライヤーで 100 $^{\circ}$ C \cdot 5 min 乾燥させ、スキャン操作を行った。炭化水素は熱による損失を防ぐため、室温で乾燥させてそのままスキャン操作を行った。

なお、展開時には展開溶媒が展開槽内に充満するように、ろ紙を壁面にはわせ、展開槽を縦に振り、展開槽内に十分にいきわたるようにした。スキャン時には焼け残りがあるため、最低 2 回のノーマルスキャンを行った。また 1 サンプルにつき 3 本のロッドを用いて定量し、再現性を確認した。

脂肪酸とトリグリセリドの場合は洗浄・乾燥後の表面反射率を測定した後の試験布 5 枚を、溶媒としてジエチルエーテルを用いて 4 時間ソックスレー抽出した。湯浴の温度は 50 $^{\circ}$ C 前後に調節して行った。ジエチルエーテル除去後、内部標準物質とともにクロロホルムに溶解させ、イアトロスキャンで分析した。フラスコ内の油分を残さず回収して、内部標準物質と共に 10ml のメスフラスコでクロロホルムに溶解する。

炭化水素は揮発による損失を防ぐためソックスレーを使用せずに内部標準物質とともにクロロホルムに布を浸すことで抽出を行った。

イアトロスキャンで分析後、内部標準法で各油性成分の質量を求めた。

3. 結果および考察

3-1 色素トレーサーの表面反射率の特性

脂肪酸汚れの表面反射率による洗浄率とイアトロスキヤンの化学定量で求めた洗浄率との関係を見ると、両者の間に比較的良好な相関性が得られた (Fig. 5-2)。但し、洗浄率の低い範囲では脂肪酸汚れの除去性が色素の除去性をやや上回るようになるので、洗浄の初期段階では脂肪酸よりもスダンIVが優先的に除去されるものと考えられる。

トリグリセリド汚れに関しては、切片がやや大きな値を示すが、一応の直線的な関係を得た (Fig. 5-3)。よって、表面反射率で求めた洗浄率に関して、異なる条件下で得られた洗浄率の差の割合は、質量ベースでの汚れの洗浄率の差の割合を反映すると考えてよいと判断できる。但し、洗浄率の非常に低い部分や高い部分では、反射率で求める洗浄率には誤差要素が多く入ってくることには注意が必要である。

炭化水素汚れの場合、表面反射率による洗浄率とイアトロスキヤンの化学定量で求めた洗浄率の関係は直線的な関係を得た (Fig. 5-4)。しかし切片の値が大きく、またが表面反射率による洗浄率が 60%のときにイアトロスキヤンの化学定量で求めた洗浄率は 90%以上となった。この結果は、炭化水素は全体的にスダンIVよりも除去されやすいことを示している。

以上の 3 種類の油性汚れの結果は洗浄率の範囲によって回帰式を用いて表面反射率による洗浄率からイアトロスキヤンの化学定量で求めた洗浄率に変換することができる。脂肪酸汚れでは表面反射率による洗浄率が 20%以上、トリグリセリド汚れの場合は 20%~75%、炭化水素汚れの場合 10%~60%の範囲で洗浄率変換が可能である。

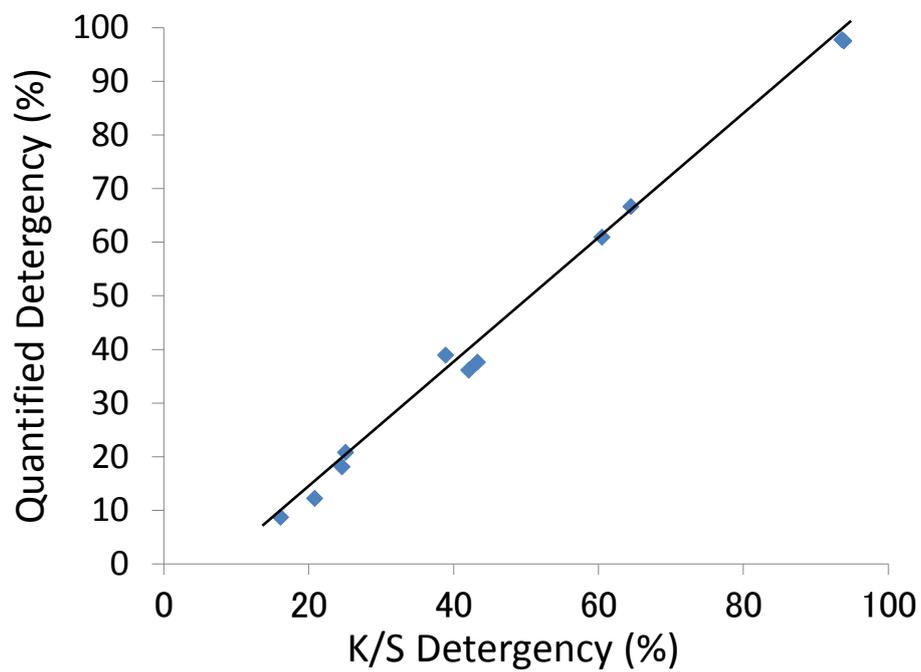


Fig. 5-2 Relationship between K/S detergency and quantified detergency for fatty acid soil

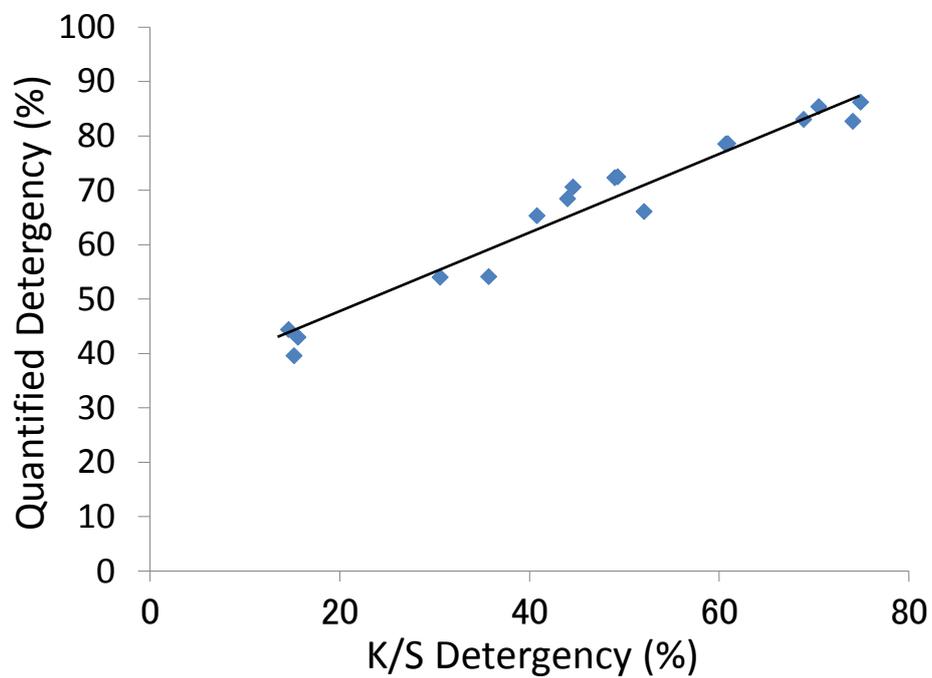


Fig. 5-3 Relationship between K/S detergency and quantified detergency for triacylglycerol soil

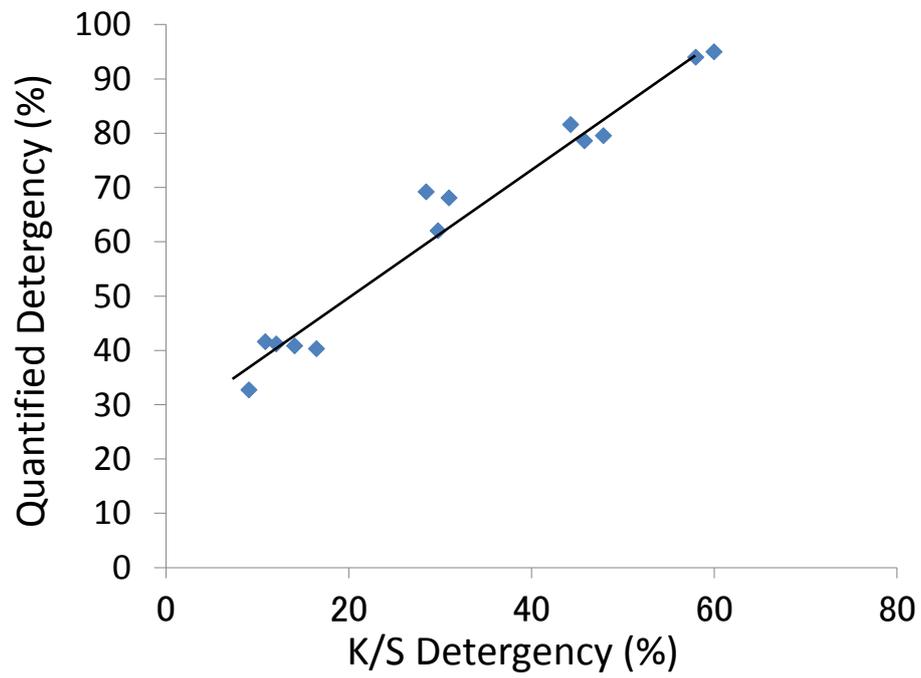


Fig. 5-4 Relationship between K/S detergency and quantified detergency for hydrocarbon soil

3-2 市販洗剤の洗浄力評価

色素トレーサーを用いた洗浄率測定の有効性が確認できた3種の汚染布を用いて、20種の各種市販洗剤とJIS指標洗剤での洗浄力比較試験を行い、湿式人工汚染布での試験結果を比較し、汚れと洗剤の種類の見合わせの洗浄力の特徴について若干の考察を加えた。

Fig. 5-5は脂肪酸汚れに関する洗浄試験結果である。まず注目される点が、硬度25ppmの場合、弱アルカリ性の粉末合成洗剤と粉石けんが液体洗剤、液体石けんに比べて洗浄力が高い点である。液体合成洗剤と液体石けんのpH値は他の洗剤よりも高い。よって脂肪酸汚れの場合、洗浄液のpH値は洗浄力に非常に大きな要因となっていると考えられる。次に硬度125ppmの場合、Sp-1、Sp-3を除いた全ての洗剤で比較的低い洗浄率(40%)となった。助剤として炭酸ナトリウムを比較的多く含む粉石けんであるSp-1とSp-3は硬度が高くなっても優れた洗浄力を維持している。これらの結果は水の硬度が脂肪酸汚れを除去するアルカリの効果を減少させたことを示している。そして高硬度水における脂肪酸汚れ除去にはアルカリ性の性質が重要であることが示唆された。

一方、トリグリセリド汚れの場合は脂肪酸汚れの見られたpHによる効果は現れなかった。硬度25ppmの場合、粉石けんであるSp-1～Sp-4は他の洗浄剤よりも優れた洗浄力を示した(Fig. 5-6)。これは界面活性剤の濃度が高いからだと思われる。粉石けんの場合、他の洗剤よりも標準使用における界面活性剤濃度が高い。そのために洗浄力が優れていたと考えられる。さらにこの結果は脂肪酸石けんが固体のトリアシルグリセロール結晶凝集体の亀裂に浸透し、繊維表面の汚れが破壊されるというScott¹⁰⁾が提案した仕組みに起因している可能性がある。しかし、水の硬度が125ppmに増加すると、粉石けんの洗浄力が下がる。その理由は金属石けんの形成によって石けんのイオンが減少したからだと推測される。一方、Dp-2、Dp-5、Dp-6、Dl-6、D-SなどのLAS配合洗剤については、硬度125ppmで硬度25ppmの時よりも洗浄率が高まる傾向がみられる。LASは硬度が高まることによってcmcが低下し、界面活性が高まる²⁹⁾。トリグリセリドの場合、ローリング・アップや乳化で除去が進行するため、この界面活性の向上が洗浄率向上に結び付いたと考えられる。

炭化水素汚れにおいても硬度25ppm、125ppmどちらの場合でもLASを含むDp-2、Dp-5、Dp-6、Dl-6、D-Sは高い洗浄力を示した。トリグリセリド汚れの場合と同様に洗浄液の界面活性が除去効果の主な要因として推測される。

Fig. 5-8は同一の市販洗剤を用いて6種の油成分、ゼラチン、カーボンブラック、赤黄色土などの汚れを含む湿式人工汚染布(日本洗濯科学協会)を使用して洗浄試験を行った結果である。洗浄率は汚染布のK/S値から算出した。硬度25ppmの場合、弱アルカリ性合成洗剤において高い洗浄率が得られたが、硬度が125ppmの場合には弱アルカリ性合成洗剤が最も洗浄率が減少した。3種の油汚れ除去と比較するとこの人工汚染布はpHや水の硬度の関係から脂肪酸汚れと最も傾向が近い。しかし脂肪酸汚れとは異なる傾向も見られた。例えば、人工汚染布では弱アルカリ粉末洗剤の洗浄率は粉石けんの洗浄率よりも高く、脂肪酸汚れの汚染布では粉石けんの洗浄率のほうが高くなっている。

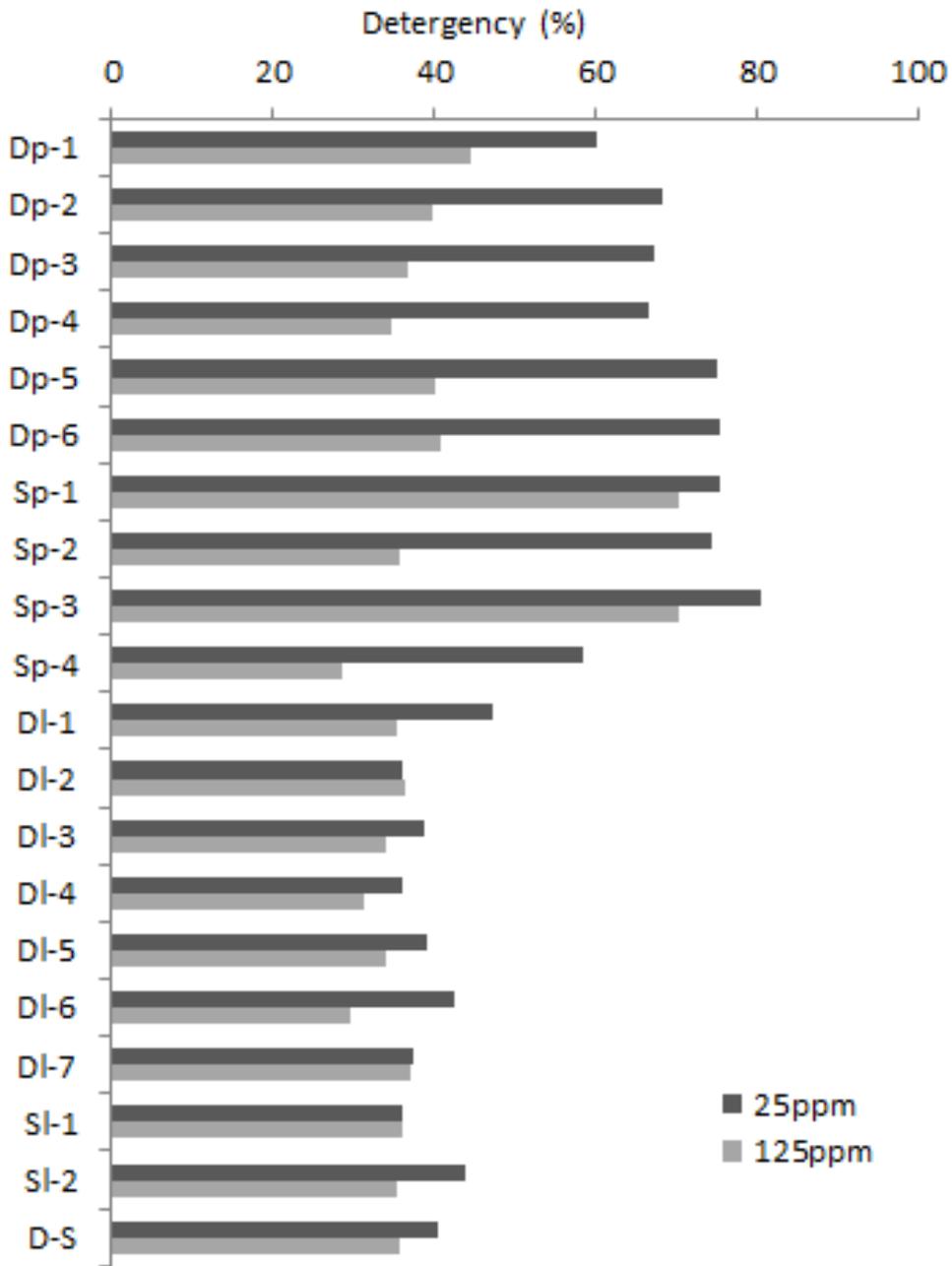


Fig. 5-5 Detergency of fatty acid soil by commercial detergents (Dp: Weak alkaline powder detergents, Sp: Powder soap, Dl: Neutral liquid detergents, Sl: Liquid soap, D-S: Standard detergent in JIS, Agitation: 120 rpm with Terg-O-Tometer, Time: 5 min, Temp.: 30°C)

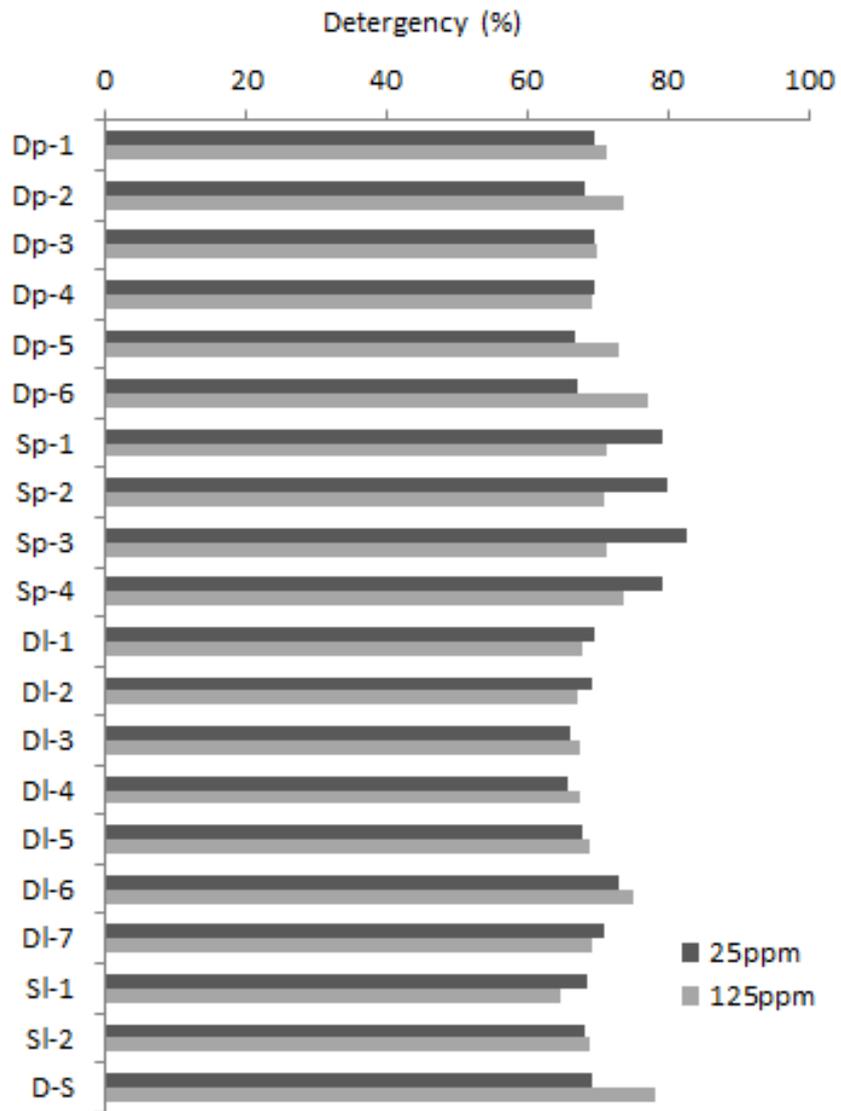


Fig. 5-6 Detergency of triacylglycerol soil by commercial detergents (Dp: Weak alkaline powder detergents, Sp: Powder soap, Dl: Neutral liquid detergents, Sl: Liquid soap, D-S: Standard detergent in JIS, Agitation: 120 rpm with Terg-O-Tometer, Time: 5 min, Temp.: 30°C)

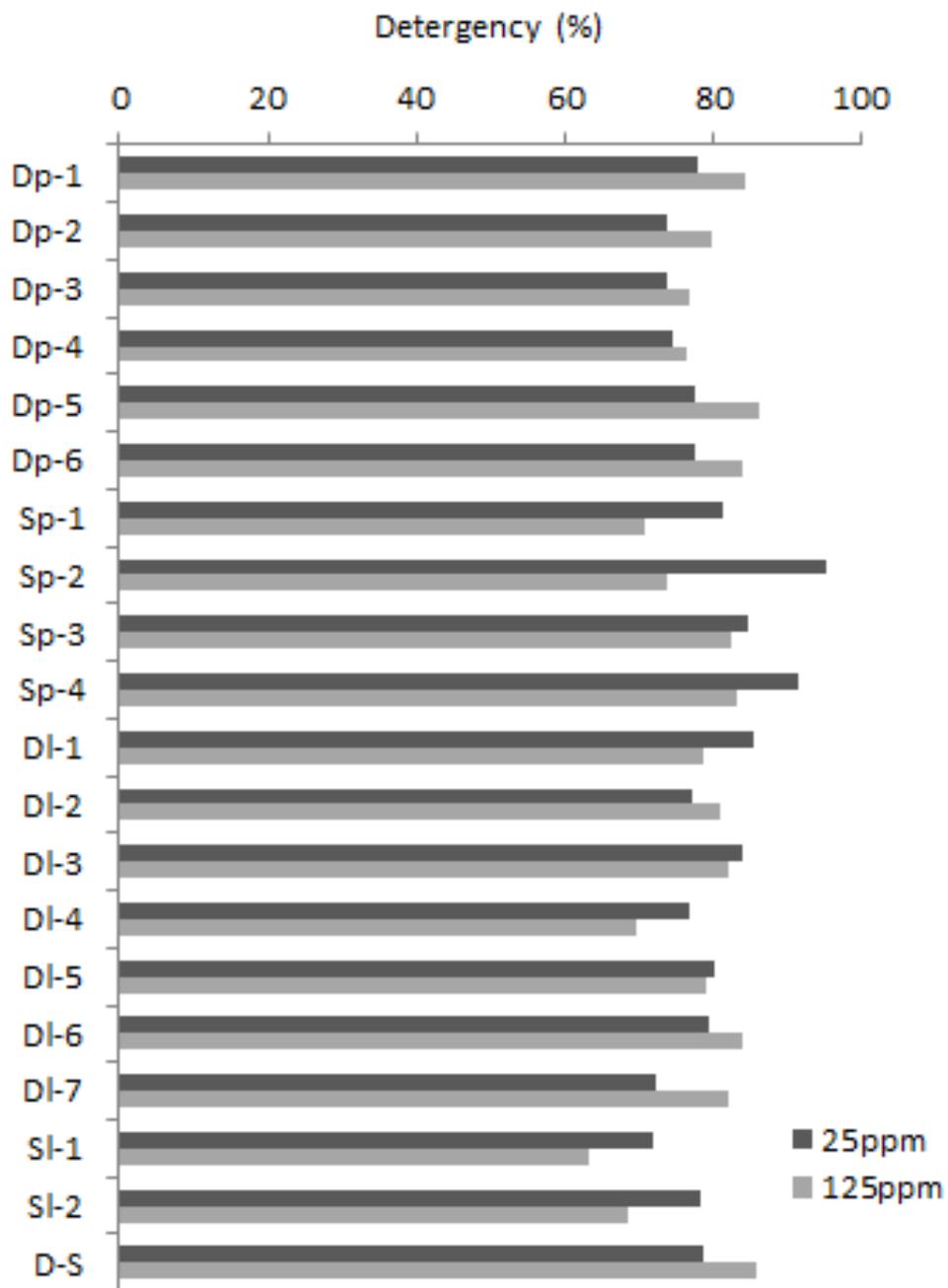


Fig. 5-7 Detergency of hydrocarbon soil by commercial detergents (Dp: Weak alkaline powder detergents, Sp: Powder soap, Dl: Neutral liquid detergents, Sl: Liquid soap, D-S: Standard detergent in JIS, Agitation: 120 rpm with Terg-O-Tometer, Time: 5 min, Temp.: 30°C)

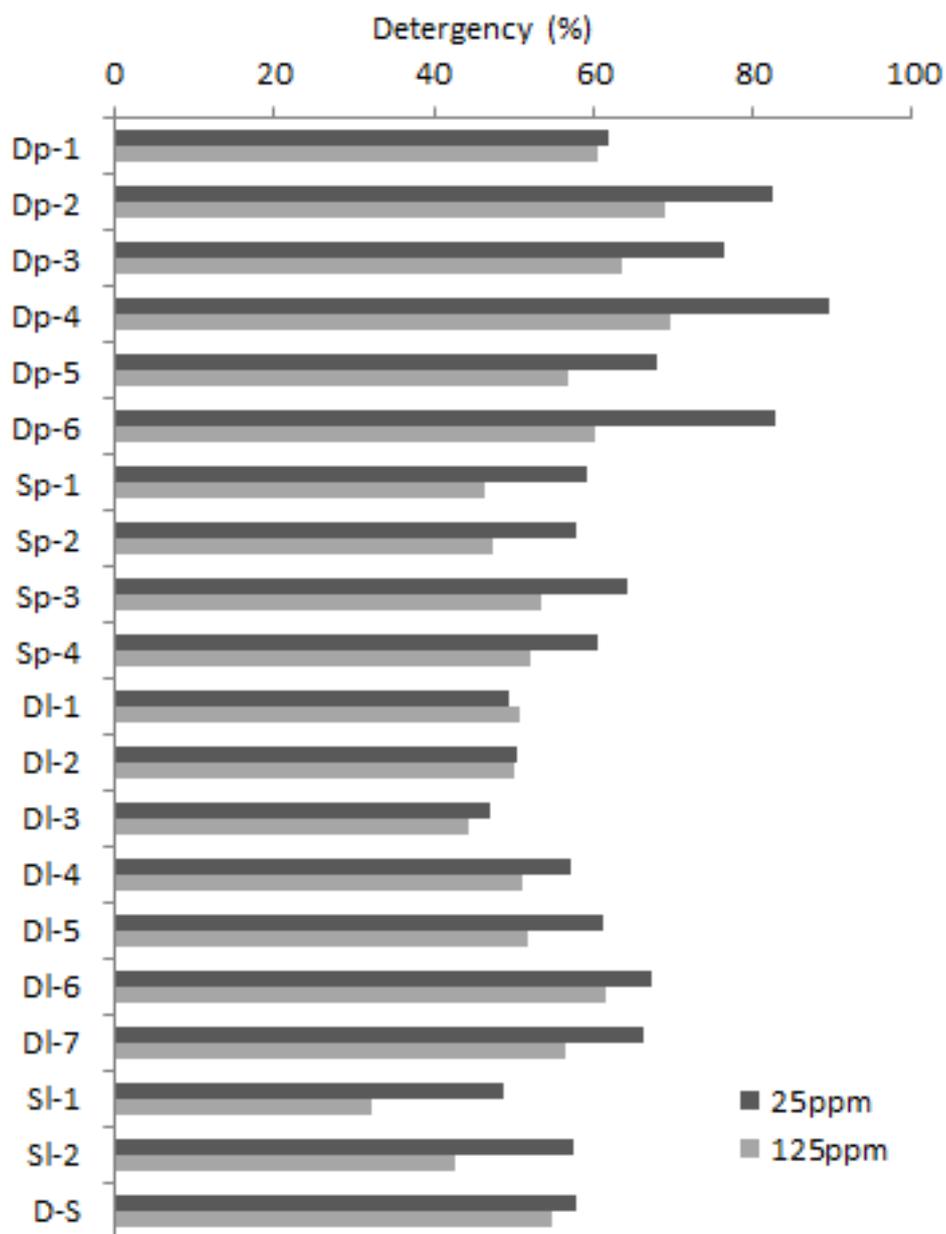


Fig. 5-8 Detergency of Japanese artificial soiled fabric by commercial detergents (Dp: Weak alkaline powder detergents, Sp: Powder soap, Dl: Neutral liquid detergents, Sl: Liquid soap, D-S: Standard detergent in JIS, Agitation: 120 rpm with Terg-O-Tometer, Time: 5 min, Temp.: 30°C)

4. 結論

油性汚れの残留量を表面反射率から求めるための色素トレーサーの可能性について検討し、合わせて市販洗剤の洗浄試験を行い、以下の結果を得た。

- 1) 脂肪酸汚れ、トリグリセリド汚れ、炭化水素汚れ 3 種の油性汚れに対してスダンIVを用いて汚染布を作製することにより、K/S による洗浄率から化学定量洗浄率を求めることが可能である。しかし適用範囲が制限されることに注意が必要である。
- 2) 3 種の汚染布に対して市販洗剤を用いた洗浄試験を行ったところ、脂肪酸汚れについては洗浄剤の pH が洗浄力に大きな影響を与えている。また、トリグリセリド汚れと炭化水素汚れは界面濃度や水の硬度に影響を与える洗浄剤の界面活性剤が洗浄力に重要な要素であることが分かった。

- 3) 湿式人工汚染布に対して市販洗剤を用いた洗浄試験を行ったところ、3 種の油性汚れと比べて脂肪酸汚れの汚染布と汚れ落ちの傾向が似ていた。しかし異なる点も見られた。

このように、脂肪酸やトリグリセリド汚れ、炭化水素汚れに対しては補正的手法によって質量ベースの洗浄率を求める手法の可能性が示唆されたが、適用範囲に注意が必要である。またこれらの汚染布を用いて洗剤の種類の特徴を確認することが可能であった。

文献

- 1) Hemachander, C, Puvanakrishnan, R : Lipase from *Ralstonia pickettii* as an additive in laundry detergent formulations, *Process Biochemistry*, 35(8) 809-814 (2000)
- 2) Thirunavukarasu, K., EdwinoliverS, N.G., et. al.: Removal of triglyceride soil from fabrics by a novel lipase from *Cryptococcus* sp. S-2, *Process Biochemistry*, 43(7) 701-706 (2008)
- 3) Grbavčić, S., Bezbradica, D., et. al.: Production of lipase and protease from an indigenous *Pseudomonas aeruginosa* strain and their evaluation as detergent additives: Compatibility study with detergent ingredients and washing performance, *Bioresource Technology*, 102(24) 11226-11233 (2011)
- 4) Tataru, T., Fujii, T., Kawase, T., Minagawa, M.: Quantitative determination of Tri-, Di-,monooleins and free oleic acid by the thin layer chromatography-flame ionization detector system using internal standards and boric acid impregnated chromarod, *Lipid*, 18(10) 732-736 (1983)
- 5) Tataru, T., Fujii, T., Kawase, T., Minagawa, M.: Studies on applications of lipolytic enzymes in detergency II. Evaluation of adaptability of various kinds of lipases in practical laundry conditions, *J.Am.Oil Chem. Soc.*, 62(6) 1053-1058 (1985)
- 6) Hashimoto, T., Fujii, T., Kawase, T., Minagawa, M.: Studies on Applications of Lipolytic Enzymes in Detergency. III., Removal of Triolein and its Hydrolysates from Cotton Fabric, *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, 34(8) 606-612 (1985)
- 7) Bourne, M. C., Jennings, W. G.: Kinetic Studies of Detergency. I. Analysis of Cleaning Curves, *J.*

- Am. Oil Chem. Soc., 40(10) 517-523 (1963)
- 8) Bourne, M. C., Jennings, W. G.: Kinetic Studies of Detergency. II. Effect of age, temperature, and cleaning time on rates of soil removal, J. Am. Oil Chem. Soc., 40(10) 523-530 (1963)
 - 9) Bourne, M. C., Jennings, W. G.: Kinetic studies of detergency. III. Dependence of the dupré mechanism on surface tension, J. Am. Oil Chem. Soc., 42(6) 546-548 (1965)
 - 10) Scott, B. A.: Mechanism of fatty soil removal, J. Appl. Chem. 13(3) 133–144 (1963)
 - 11) Raney, K. H., Benson, H. L. : The effect of polar soil components on the phase inversion temperature and optimum detergency conditions, J. Am. Oil Chem. Soc., 67(11) 722-729 (1990)
 - 12) Chi, Y-S., Obendorf, S. K.: Detergency of Used Motor Oil from Cotton and Polyester Fabrics, J. Surfactants Detergents, 2(1) 1-10 (1999)
 - 13) Flipsen, J.A.C., Appel, A.C.M., van der Hijden, H.T.W.M., Verrips, C.T.: Mechanism of removal of immobilized triacylglycerol by lipolytic enzymes in a sequential laundry wash process, Enzyme and Microbial Technology, 23 274-280 (1998)
 - 14) van Roosmalen, M.J.E., van Diggelen, M., Woerlee, G.F., Witkamp, G.J.: Dry-cleaning with high-pressure carbon dioxide the influence of mechanical action on washing-results, J. Supercritical Fluids, 27 97-108 (2003)
 - 15) Aramaki, K., Tawa, K., Shrestha, L. K., Iwanaga, T., Kamada, M.: Formation and Cleansing Performance of Bicontinuous Microemulsions in Water/Poly(oxyethylene) Alkyl Ether/Ester-Type Oil Systems, J. Oleo Sci., 62(10) 803-808 (2013)
 - 16) Watanabe, K., Noda, A., Masuda, M., Nakamura, K.: Bicontinuous microemulsion type cleansing containing silicone oil. I. Comparison of solubilization behavior of cyclic siloxane with polar oil, J. Oleo Sci., 53(11) 537-546 (2004)
 - 17) Watanabe, K., Noda, A., Masuda, M., Kimura, T., Komatsu, K., Nakamura, K.: Bicontinuous microemulsion type cleansing containing silicone oil. II. Characterization of the solution and its application to cleansing agent, J. Oleo Sci., 53(11) 547-555 (2004)
 - 18) Goel, S.K.: Measuring detergency of oily soils in the vicinity of phase inversion temperatures of commercial nonionic surfactants using an oil-soluble dye, J. Surfactants Detergents, 1(2) 221-226 (1998)
 - 19) Goel, S.K.: Selecting the optimal linear alcohol ethoxylate for enhanced oily soil removal, J. Surfactants Detergents, 1(2) 213-219 (1998)
 - 20) Goel, S.K.: Phase behavior and detergency study of lauryl alcohol ethoxylates with high ethylene oxide content, J. Surfactants Detergents, 3(2) 221-227 (2000)
 - 21) C. Tongcumpou, E. J. Acosta, et.al., Microemulsion formation and detergency with oily soils: II. Detergency formulation and performance, J. Surfactants Detergents, 6(3), 205-214 (2003)
 - 22) Tongcumpou, C., Acosta, E. J., et.al.: Microemulsion formation and detergency with oily soils: III. Performance and mechanisms, J. Surfactants Detergents, 8(2) 147-156 (2005)

- 23) Gotoh, K.: Evaluation of Detergency Using Artificially Soiled Multifiber Fabrics, *J. Oleo Sci.*, 59(9) 477-482 (2010)
- 24) Gotoh, K., Harayama, K.: Application of ultrasound to textiles washing in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(2) 747-753 (2013)
- 25) Ishikawa, Y., Orito, S., Oya, M.: Washing Efficiency Analysis Based on a Concept of Statistical Distribution, *J. Oleo Sci.*, 55(10) 511-519 (2006)
- 26) Ishikawa, Y., Orito, S., Oya, M.: Statistical Analysis of Washing Efficiency for Solid Particle Soil, *Journal of Oleo Science*, 56(4) 163-168 (2007)
- 27) Ishikawa, Y., Oya, M.: Application of Statistical Analysis to Mixed Soil Detergency, *J. Oleo Sci.*, 57(2) 99-105 (2008)
- 28) Kurono, R., Nishio, N., Oya, M.: Derivation of Quantitative Removal Efficiency of Protein Stain from K/S Value of Washing Test Fabric Soiled with Hemoglobin, *J. Oleo Sci.*, 62(4) 223-229 (2013)
- 29) Muto, K.: Quantitative Determination of Colored Oily Soil Adhering to Metal Surface Using Digital Image Data, *J. Oleo Sci.*, 60(10) 505-513 (2011)

第 6 章

実用面を想定した鉄汚れの洗浄性評価

1. 緒言

好ましくない場所に付着した汚れを除去すると定義される洗浄¹⁾は、品質・衛生・機能の保持、純度の向上などのため家庭および工業分野で必要不可欠であるとともに、汚れを除去することによる耐久性の延長や純度の向上など、環境問題における廃棄物、資源問題への対応に繋がることから今後益々重要性を増すと考えられる。

汚れ除去効率が高く、環境負荷の少ない洗浄方法を確立するため、一層の洗浄研究や洗浄技術の開発が求められるが、そこで最も重要なポイントとなるのが洗浄性の評価である。しかし、これまでの洗浄研究において、洗浄性評価方法に関してはあまり進展がみられなかった。洗浄性評価として汚れの除去率を求める方法として、秤量法、汚れ抽出・化学分析法、外観からの間接的測定法など種々の方法があるが、近年の IT の進展によって汚れの画像情報の利用環境が急速に整ってきたため、洗浄への利用の可能性が広がってきた。

汚れ量を求めるには画像データの RGB 信号を利用することになるが、RGB 信号は種々の分野で利用方法が開拓されている。RGB 信号をそのまま利用する方法、RGB 信号を別の色座標に変換する方法、さらに RGB 信号とは異なる色座標上の変換値から別の計算手法で応用する方法などがある。RGB をそのまま利用して測定する方法として、Izabela Hager は RGB 画像のヒストグラムからコンクリートの温度変化を観察した²⁾。陳はデジタルカメラから得た画像に 2 値化処理を行い画素数の計測から魚肉用トレイの洗浄性を評価する手法を提案した³⁾。井上らは画像データから計算処理を行い、開葉期や落葉期を推定する方法を提案した⁴⁾。Crimmins らは画像から広域に広がる植物の開花数などの様子・状態を観察することを行った⁵⁾。

また RGB 値を別の色座標に変換してその値を用いて測定を行っている研究として、Rong Zhou らはリンゴの数を画像の RGB 値と HSI 値を用いて 2 値化を行って測定できる手法を提案した。その結果を目視での測定結果と比較したところ、相関性の高い結果を得たとしている⁶⁾。Yun Shan らは画像データから RGB 座標を HSI 座標に変換し、平面気質に付着した粒子の濃度を推定する方法を提案した⁷⁾。

さらに RGB 値を用いて、あるいは RGB 値から異なる色座標に変換した値を用いて、別の計算式に当てはめて値を算出することによって何らかの測定を行う研究として M. Riccardi らは植物に含まれるクロロフィル含有量を画像の RGB 処理を SPAD 法、単回帰式、重回帰式を用いて検量線を算出した結果、それぞれの相関係数が 0.85、0.93、0.96 となり重回帰式が最も良い結果となり有効性を確認した⁸⁾。Franco Pedreschi らはポテトチップスの画像の色データから L*、a*、b*を求め⁹⁾、計算式を用いて温度の推定を行った¹⁰⁾。Philipp らは植物と土壌を区別するために画像を 2 値化し 6 つの変換方法を用いて、それらの比較を行い、判別分析が最も優位な結果が得られたことを示した¹¹⁾。

画像データの利用に着目して種々の研究に取り組んできた。まず、RGB 値をそのまま XYZ 値の代替として用いる手法¹²⁾に着目し、白布にスポット状に付着させたモデル汚れ(染料)の画像の RGB 値から XYZ 値に重回帰式を用いて精度よく変換する方法¹³⁾、スポット状に付

着させた酸化鉄の定量への適用¹⁴⁾、家庭用デジタルカメラを用いて定量する際の補正方法¹⁵⁾、金属板に付着した着色油汚れの定量への適応¹⁶⁾などについて検討してきた。

油性汚れや血液等のタンパク質汚れ以外に、鉄系汚れも種々の場面で重要な有色の洗浄対象に挙げられる。

Sarin et.al (2001)は古い鉄パイプの腐食スケールの物理化学的性質を調査した¹⁷⁾。Sarin et.al (2004)は鉄腐食スケールの成長モデル、鉄分脱離と着色水の生成について研究した¹⁸⁾。Sarin et.al (2004)は飲用の配水システムの腐食した鉄パイプからの鉄分の脱離における溶存酸素の影響を調べた¹⁹⁾。Tang et.al (2006)は地下水、地上水、海水との混合で生成される鉄腐食スケールの性質と配水パイプ中での鉄分脱離への影響について検討した²⁰⁾。また Taxiarchou et.al (1997)はシュウ酸による濾過操作によるシリカ砂からの鉄分の除去について調べた²¹⁾。Lee et.al (2007)はシュウ酸による鉄酸化物の溶解除去について調べた²²⁾。このように、赤水の原因となる鉄腐食スケールの生成や脱離、またシリカ成分からの鉄成分除去等についての研究はみられるが、水道水中の鉄分が原因の着色成分の洗浄性についての研究はあまり見られない。

そこで本研究では水道水中の鉄分が原因の汚染モデルを塩化鉄の蒸発凝固法で作成し、その洗浄性を画像分析によって評価する方法を提案し、各種酸の洗浄能力について検討した。

2. 実験

2-1 汚れ試料

2-1-1 架橋ポリエチレン管

Fig. 6-1の架橋ポリエチレン管を2cm程度にカットし、試料を用意した。架橋ポリエチレン管内部に付着しているものを汚れ対象とした。



Fig. 6-1 Bridged polyethylene pipe used for water distribution

2-1-2 水酸化鉄汚れ作製

蒸発皿を用いて簡易的に行うことができる水酸化鉄汚れの作製を試みた。2種類の皿を用いて汚れを作製した。直径 $\phi=6\text{cm}$ の平底の蒸発皿と直径 $\phi=10\text{cm}$ の丸底の蒸発皿に0.1%塩化鉄水溶液を10ml入れる。ホットプレートCHP-400DN(AS ONE)を使用して温度 300°C に設定し、蒸発皿をホットプレート上に設置し、水分を十分蒸発させるために20分間放置した。その後、蒸発皿に残留した水酸化鉄が取れなくなるまで3分間水で洗い流し、乾燥させる。出来上がった水酸化鉄汚れはFig. 6-2のようになった。



(a) flat bottom

(b) round bottom

Fig. 6-2 Evaporating dishes soiled with oxidized iron

平底の蒸発皿の場合、ホットプレート上で蒸発させるときに、蒸発皿の中心から溶液が蒸発し汚れが蒸発皿の端に付着する。よって画像アプリケーションを用いて汚れ量を測定する場合、蒸発皿の端に付着した汚れは影の影響を受けて、正しく汚れ量を測定することができない。よって今回、蒸発皿は丸底のものを採用した。

2-2 汚れ除去方法

2-2-1 架橋ポリエチレン管

2 cm程度にカットした架橋ポリエチレン管を各種酸(塩酸、シュウ酸、リン酸、クエン酸、酢酸)を用いて洗浄を行った。各種酸の水溶液濃度を5%に調製し、架橋ポリエチレン管の内部に付着した汚れを除去するため、ビーカーに各種酸水溶液と架橋ポリエチレン管を入れ、常温で5分間放置した。その後、1分間水で洗い流し、24時間乾燥させた。汚れ具合を目視により観察を行った。

2-2-2 水酸化鉄汚れ

2-1-2で作製した汚れを以下の方法で除去していく。水酸化鉄が付着している蒸発皿を各種酸(塩酸、シュウ酸、リン酸、乳酸、クエン酸、酢酸)を以下の2方法で洗浄した。①各種

5%水溶液の酸を使用して洗浄を行う。②2種類（1:1、1:3、3:1の混合比）を用いて酸の水溶液濃度が5%となるように調整する。酸はシュウ酸+塩酸、シュウ酸+リン酸、シュウ酸+乳酸の3種の混合溶液を使って洗浄を行う。

まず蒸発皿に付着している水酸化鉄汚れに酸が全体的に浸るよう10 ml入れ、5分間放置する。その後、酸を取り除き、1分間水で洗い流し、乾燥させる。画像解析システムを用いて洗浄後の水酸化鉄汚れを撮影した。

2-3 検量線作成

まず2-1-2の方法で作製した水酸化鉄汚れの洗浄を行った。その際に酸の濃度を適宜変化させて汚れ度合いが異なるものを作製した。画像処理システムを用いてそれらの汚れが付着した蒸発皿を撮影した。その画像を用いて画像アプリケーションで汚れ量を示す $\Sigma K/S$ 値を算出する。また α -フェナントロリン法で測定した鉄量と $\Sigma K/S$ 値の関係性を調べた。フェナントロリン法については以下の通りである。

撮影した後、蒸発皿に付着している水酸化鉄を綿球に塩酸(標準36%)を用いて拭き取り、綿球を試験管に入れ、塩酸を加えてその汚れを抽出した。全量が10 mlとなるように塩酸を加えて調製した。その後、その溶液を分光光度計で吸光度を測定した。撮影した画像から画像アプリケーションによって汚れ量を測定し、吸光度の値との関係を調べた。

10 mlのうち5 mlをとり4倍に薄めて全量を20 mlとする。その溶液に3N塩酸5 mlを加え、5分間煮沸後、室温まで冷却する。ヒドロキシルアンモニウム溶液1 mlとフェナントロリウム溶液2.5 mlを加え、pH試験紙を用いて $\text{pH}>5$ となるまで6Nアンモニア水を滴下した後、試料水を50 mlメスフラスコに移し、速やかに $\text{pH}4.6$ 緩衝溶液を2.5 ml加え、さらに純粋で50 ml希釈する。室温で30分放置した後、分光光度計にて測定を行う。

2-4 溶解力試験

洗浄力の要因と考えられる各種酸(塩酸、シュウ酸、リン酸、乳酸、クエン酸, 酢酸)の水酸化鉄(III)と酸化鉄(III)の溶解力を調べた。まず各種酸を2.5%、5.0%、7.5%、10%濃度の100 ml溶液を調製し、それらをビーカーに入れ、水酸化鉄(III)あるいは酸化鉄(III)を0.5 g加えた。マグネチックスターラーで回転数600 rpmに設定し、温度25°Cで5分間攪拌した。攪拌した溶液をろ過し、試料30 mlを100 mlビーカーに取り、 α -フェナントロリン吸光度法にて鉄量を測定した。

3. 結果および考察

3-1 検量線作成

溶媒を塩酸とした水酸化鉄溶液を分光光度計によって吸光度を測定することによって水酸化鉄濃度を測定可能か確認した。水酸化鉄溶液の濃度と吸光度の関係はFig. 6-3のようになった。

Fig. 6-3から、塩酸を溶媒とした水酸化鉄溶液は吸光度を測定することによって溶液の濃度を測定することが可能であることが確認された。続いて、水酸化鉄汚れを作製し、各種酸を用いて9段階の汚れを準備した。その汚れを抽出し、吸光度を測定した値と汚れの画像から画像解析アプリケーションを用いて測定した $\Sigma K/S$ との関係を調べた。その結果がFig. 6-4である。

Fig. 6-4より吸光度と画像解析アプリケーションから導いた $\Sigma K/S$ との関係についても相関性の高い結果が得られた。Fig. 6-3、4より画像解析アプリケーションを用いることにより水酸化鉄汚れの量を客観的に数値化することが可能であることが確認できた。つまり画像アプリケーションで導いた $\Sigma K/S$ から濃度を算出することが可能である (Fig. 6-5)。

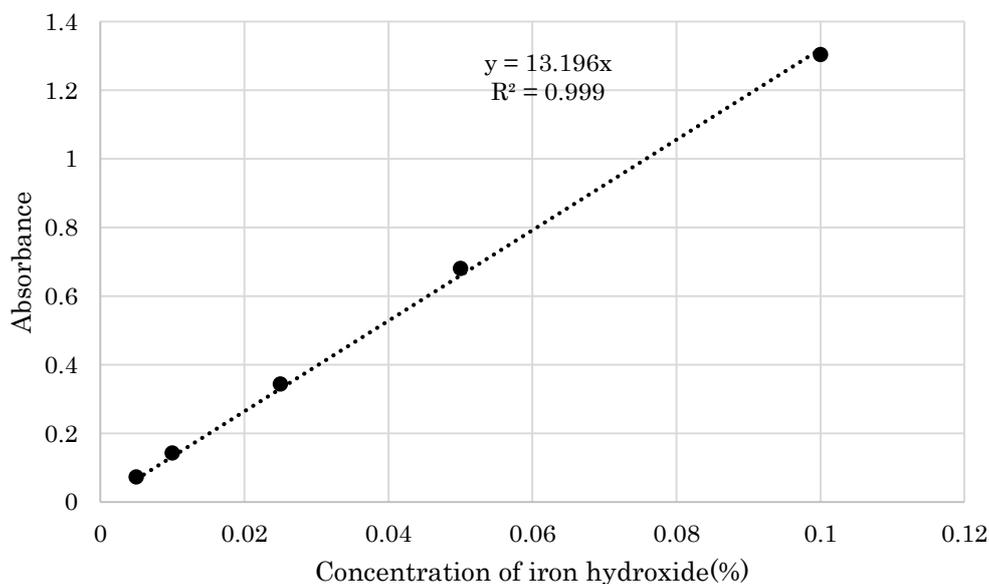


Fig. 6-3 Absorbance of iron hydroxide

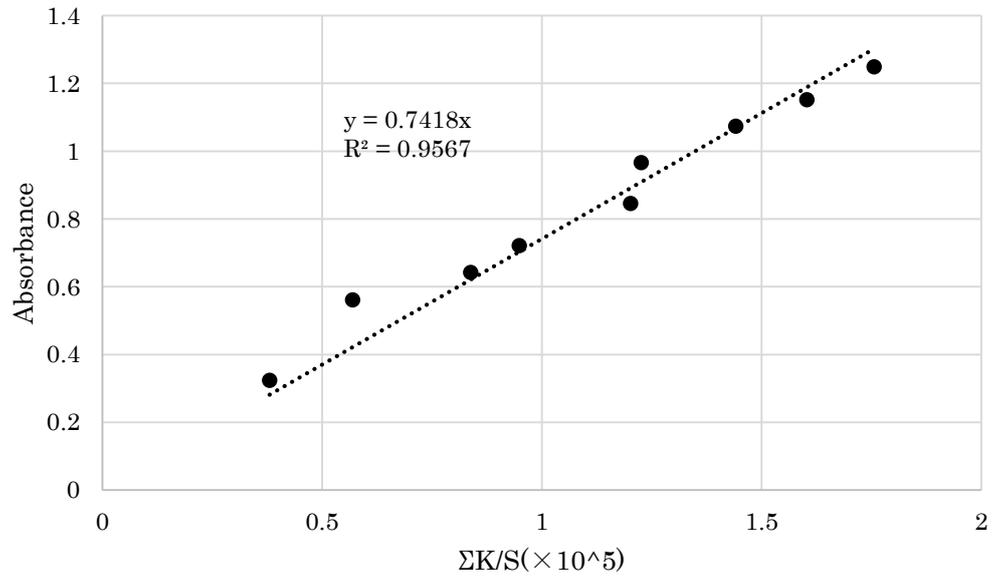


Fig. 6-4 Relationship between $\Sigma K/S$ value and the absorbance of iron hydroxide

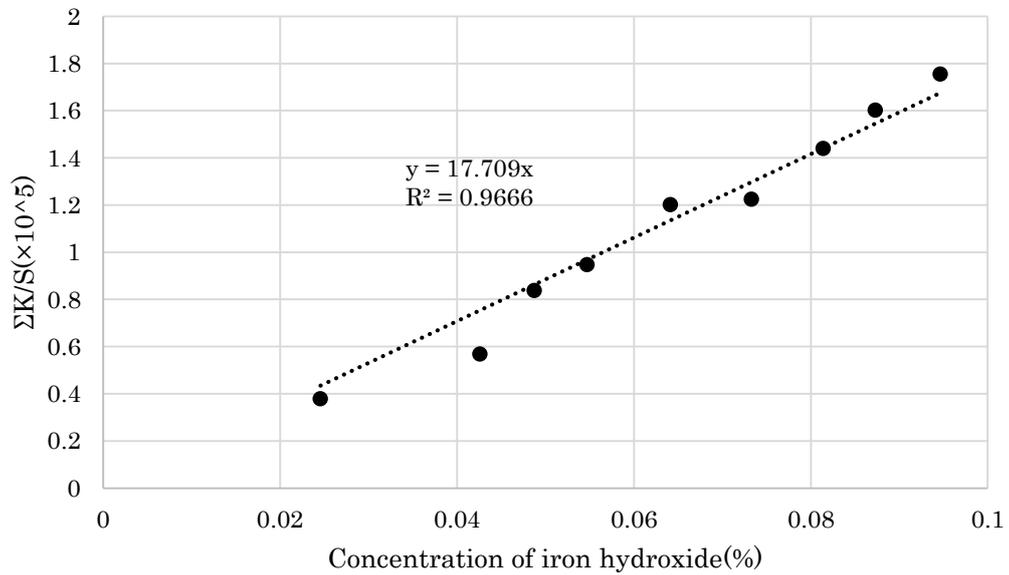


Fig. 6-5 Relationship between concentration of iron hydroxide and $\Sigma K/S$ value

3-2 洗浄性評価

3-2-1 各種酸単体の水酸化鉄汚れに対する画像解析アプリケーションを用いた洗浄性評価

次に各種酸を単体で使用して水酸化鉄汚れを洗浄した。洗浄には6種類の5%酸(塩酸、シュウ酸、リン酸、クエン酸、乳酸、酢酸)溶液を用いて行った。洗浄前、洗浄後の水酸化鉄汚れの画像処理アプリケーションによる $\Sigma K/S$ から洗浄率を求めた。その結果については、Fig. 6-6のようになった。この結果から、各種酸単体における洗浄は、塩酸とシュウ酸とリン酸を用いた洗浄が効果的であることが分かる。

これは塩酸については強酸であるために水酸化鉄とよく反応したためだと考えられる。またシュウ酸とリン酸に関しては他の弱酸に比べ水酸化鉄と反応しやすいからだと考えられる。

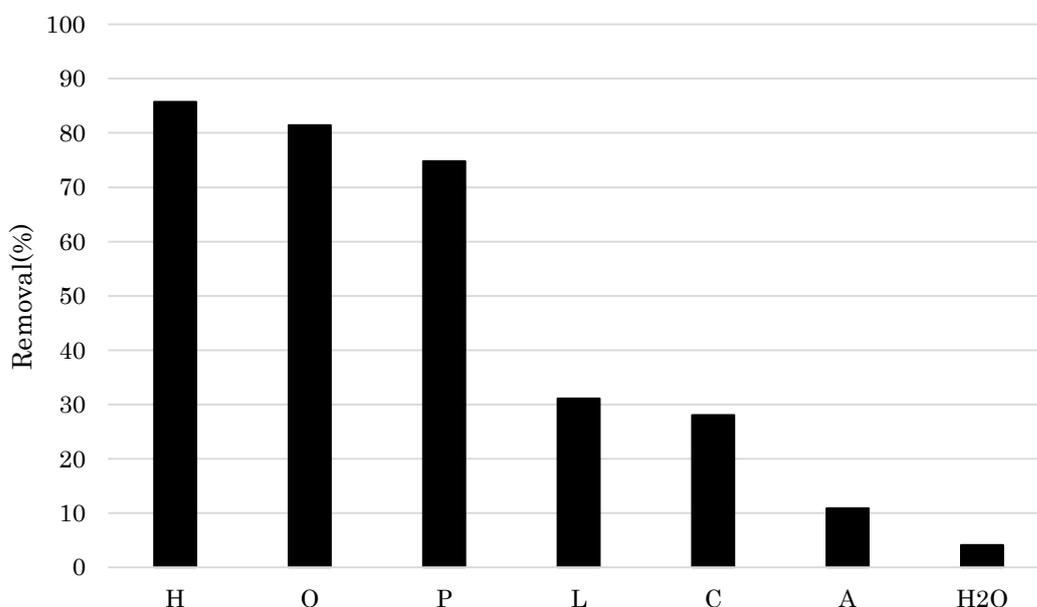


Fig. 6-6 Removal of iron soil from evaporating dish using several solutions (H: Hydrochloric acid, O: Oxalic acid, P: Phosphoric acid, C: Citric acid, L: Lactic acid, A: Acetic acid, H2O: Water)

3-2-2 各種酸単体の溶解力

水酸化鉄汚れ作製の過程で塩化鉄は加熱によって不溶化して酸化鉄(III)や水酸化鉄(III)のような状態になる。そのため、水酸化鉄(III)と酸化鉄(III)に対する各酸の溶解性、除去性を調べた。その結果がFig. 6-7、6-8である。

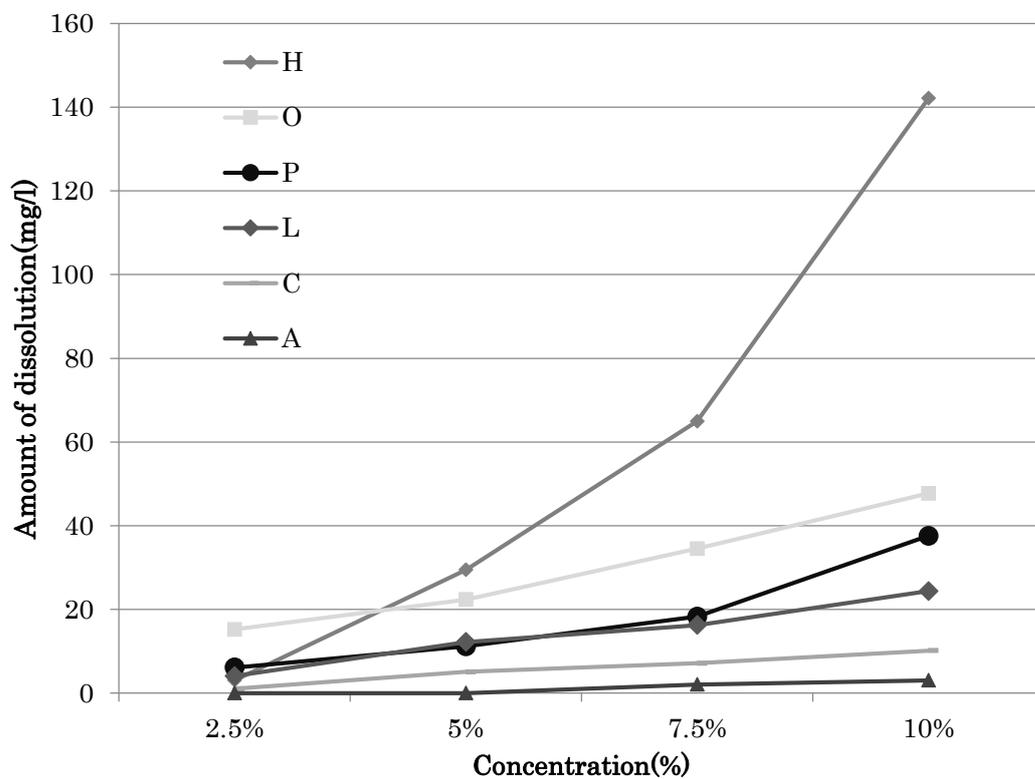


Fig. 6-7 Solubility of iron (III) hydroxide in some acid solutions (H: Hydrochloric acid, O: Oxalic acid, P: Phosphoric acid, C: Citric acid, L: Lactic acid, A: Acetic acid)

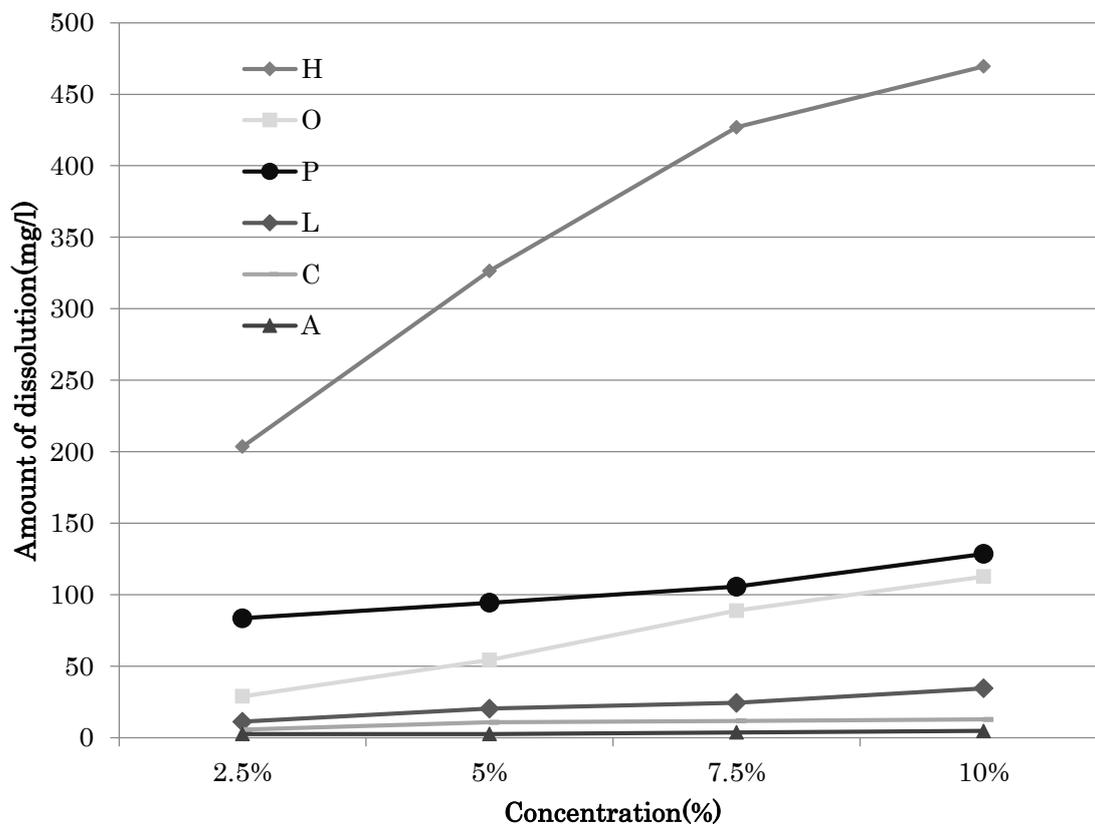


Fig. 6-8 Solubility of iron (III) oxide in some acid solutions (H: Hydrochloric acid, O: Oxalic acid, P: Phosphoric acid, C: Citric acid, L: Lactic acid, A: Acetic acid)

以上の結果から水酸化鉄(III)における塩酸とシュウ酸、リン酸の溶解力は他の酸より優れていることが分かる。また酸の濃度による影響も観測された。水酸化鉄(III)に対する塩酸の溶解力は濃度とともに増加する。しかし、2.5%溶液の場合、シュウ酸の溶解力より下回っていることが分かる。また酸化鉄(III)の溶解力では、塩化鉄(III)の傾向と同様であった。しかしシュウ酸とリン酸に関しては水酸化鉄(III)の溶解力の優劣と逆転していた。

さらに界面活性剤を用いた洗浄試験も行った。0.3%SDS(ドデシル硫酸ナトリウム)水溶液と0.1%AE(アルコールエトキシレート)水溶液を用いて洗浄、またはシュウ酸と混合させて洗浄した。その結果をFig. 6-9に示す。SDSとAE水溶液ともに洗浄率は20~25%の範囲で乳酸やクエン酸単体での洗浄率とほぼ同様であった。さらに界面活性剤を混合することによる酸の効果を調べた。1%シュウ酸水溶液にそれぞれAE(0.05%、0.1%)を混合させた。その結果、ほとんど界面活性剤の影響は見られなかった。実際の配水管の汚れや作製した水酸化鉄汚れともに除去性を高める効果は見られなかった。この結果は表面基質に対する鉄汚れは洗浄液の界面活性の働きはほとんど影響しないことが推測される。

これらの結果から酸洗浄の洗浄効果の主な要因は溶解力であることが予測される。

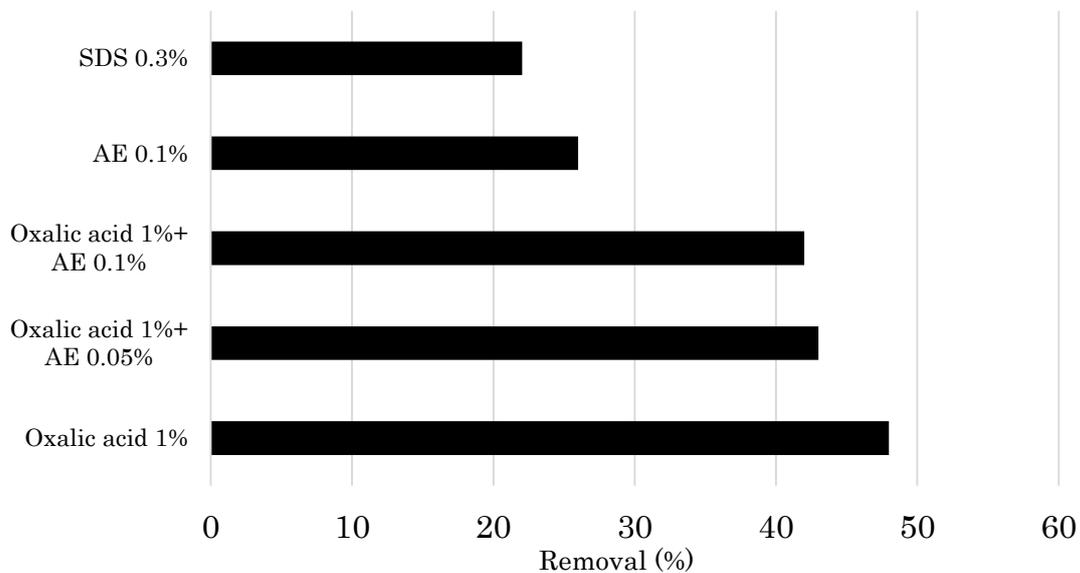


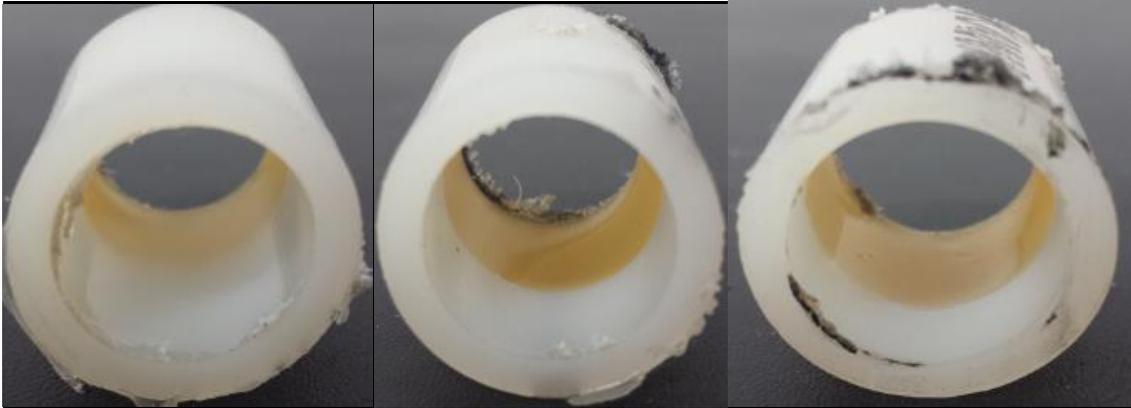
Fig. 6-9 Removal of oxidized iron from evaporating dish using surfactant solutions and mixture solutions of oxalic acid and surfactant (AE: Alcohol Ethoxylates)

3-2-3 各種酸単体の架橋ポリエチレン管内部の汚れに対する洗浄性

次に実際に10年以上配水管(架橋ポリエチレン管)として使われているものを用いて洗浄を行った。水酸化鉄汚れだと思われる架橋ポリエチレン管内部を酸によって洗浄を行った。各種酸で洗浄した後の架橋ポリエチレン管内部の画像をFig. 6-10に示す。Fig. 6-10の架橋ポリエチレン管の左から塩酸、シュウ酸、リン酸、乳酸、クエン酸、酢酸で洗浄したものである。Fig. 6-10から塩酸、シュウ酸、リン酸で洗浄したものは汚れが除去されているが、乳酸とクエン酸と酢酸で洗浄したものは汚れが除去されずに付着した状態のままであった。

この結果もFig. 6-6と同様に塩酸、シュウ酸による洗浄は効果的であり、クエン酸と酢酸は汚れを落とすにくいという結果となった。

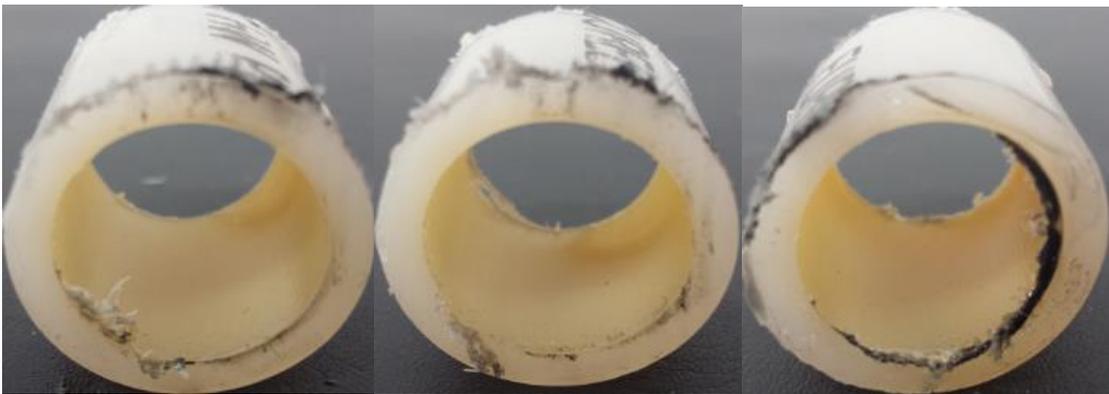
Fig. 6-6、7、8、9、10から6種類の酸の各実験結果をTable 1にまとめた。各実験について各種酸の優位性、有効性について、1~5の5段階で評価を行った。数字が高い方が洗浄に有効である。蒸発皿の洗浄率と溶解度試験の結果について、具体的な数値を基に最大値と最小値を約5等分して評価を行った。画像アプリケーションを用いた水酸化鉄汚れの洗浄性評価は各種酸の溶解力と架橋ポリエチレン管の汚れに対する洗浄性評価と同様の傾向の結果が得られ、酸洗浄を行った水酸化鉄汚れに対して画像解析システムを適応することが可能であることが示唆された。



(a) Hydrochloric acid

(b) Oxalic acid

(c) Phosphoric acid



(d) Lactic acid

(e) Citric acid

(f) Acetic acid

Fig. 6-10 Images of test samples of bridged polyethylene pipe after cleaning process

Table 1 Experimental results of cleaning test and evaluation of solubility test using various acids

	Hydrochloric acid	Oxalic acid	Phosphoric acid	Citric acid	Lactic acid	Acetic acid
cleaning test using evaporation dish (1% acid)	3	3	4	1	2	1
cleaning test using evaporation dish (5% acid)	5	5	5	3	3	1
cleaning test using water pipe (1% acid)	4	5	5	1	1	1
cleaning test using water pipe (5% acid)	5	5	5	1	1	1
solubility test of iron hydroxide (2.5% acid)	1	2	1	1	1	1
solubility test of iron hydroxide (5% acid)	3	3	2	2	1	1
solubility test of iron oxide (2.5% acid)	4	2	3	1	1	1
solubility test of iron oxide (5% acid)	5	1	3	1	1	1

3-3 各種酸混合における水酸化鉄汚れの洗浄性

蒸発皿を使用した洗浄試験は酢酸と水の洗浄力の比較のような小さな差を評価できることが分かった。溶解試験ではそのような小さな差の比較が行えないため、画像解析システムを用いて水酸化鉄汚れに対する酸混合溶液での洗浄性評価を行った。その結果をFig. 6-11、13、14に示す。Fig. 6-11はシュウ酸と塩酸、Fig. 6-13はシュウ酸とリン酸、Fig. 6-14はシュウ酸と乳酸の混合酸での洗浄結果である。

シュウ酸と塩酸を混合させた場合、シュウ酸、塩酸単体での洗浄の方が効果的であることがわかった。またシュウ酸とリン酸を混合させた場合は、洗浄率は酸を混合させたものはほぼ同様となったが、酸単体よりも酸を混合させた方が洗浄率が低下することが示唆された。また酸の濃度の影響についても調べた。塩酸とシュウ酸を混合を1:1で混合させた溶液の除去力は2.5%溶液のシュウ酸の洗浄率と同等であった。

逆にシュウ酸とリン酸の混合溶液の洗浄率はそれぞれの酸単体の水酸化鉄汚れに対する洗浄率よりも優れていることが示唆された。シュウ酸、リン酸単体による洗浄率は比較的高いものであったが混合させることにより相乗効果が得られたと考えられる。

またシュウ酸と乳酸を混合させた場合、洗浄力はシュウ酸の洗浄力よりは低く、乳酸の洗浄力よりは高いという結果が得られた。乳酸を混合させることによってシュウ酸の洗浄力が低下してしまったと考えられる。これは1:1で混合した溶液で洗浄した洗浄率はFig. 6-12より2.5%溶液のシュウ酸の洗浄率よりも低下していることから分かる。

以上より混合酸で水酸化鉄汚れの洗浄を行った場合、シュウ酸単体よりもシュウ酸にリン酸を混合させた場合が効果的であり、シュウ酸と塩酸を混合させると各酸の単体洗浄よりも効果が低下することがわかった。またシュウ酸と乳酸の混合酸での洗浄はシュウ酸の割合に応じて洗浄率が増加することが分かった。

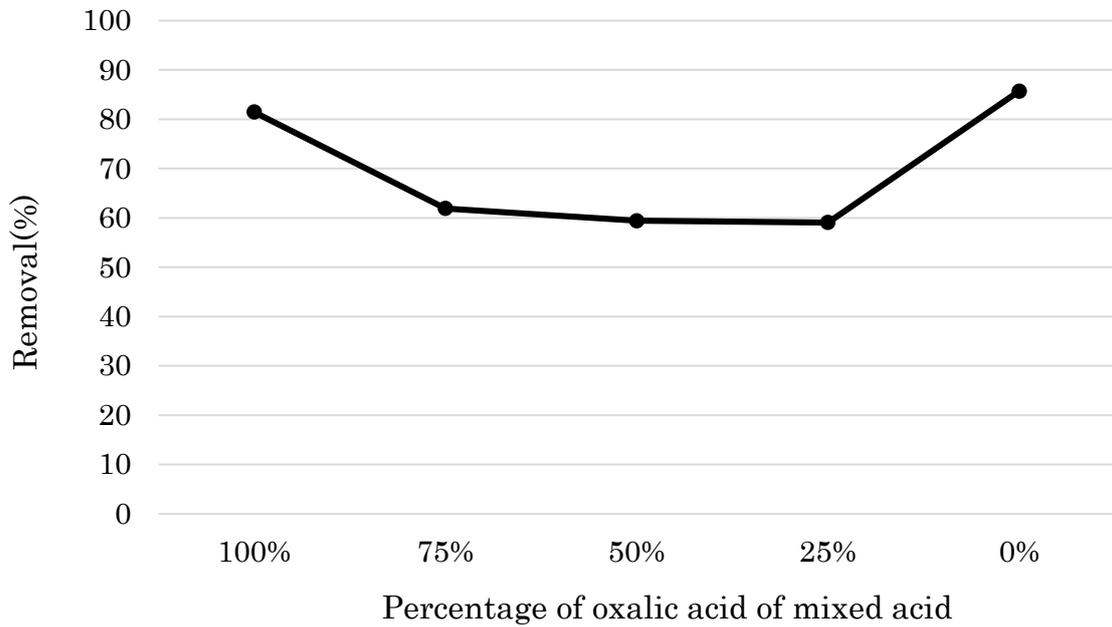


Fig. 6-11 Removal of oxidized iron from evaporating dish using a mixed solution of oxalic acid and hydrochloric acid (total acid concentration: 5 %)

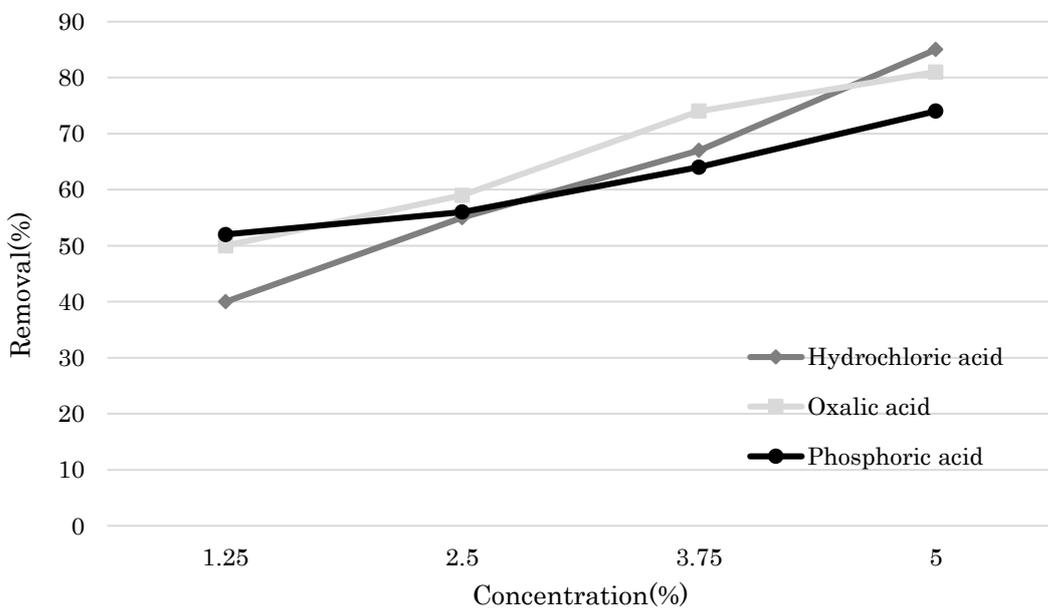


Fig. 6-12 The effect of acid concentration on removal of oxidized iron from evaporating dish

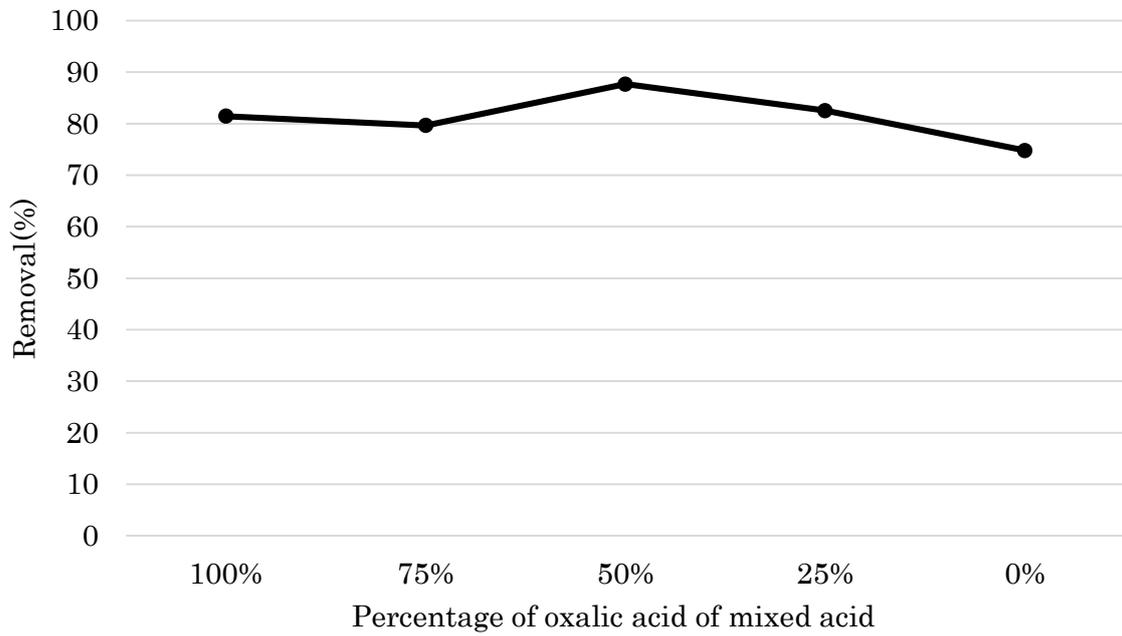


Fig. 6-13 Removal of oxidized iron from evaporating dish using a mixed solution of oxalic acid and phosphoric acid (total acid concentration: 5 %)

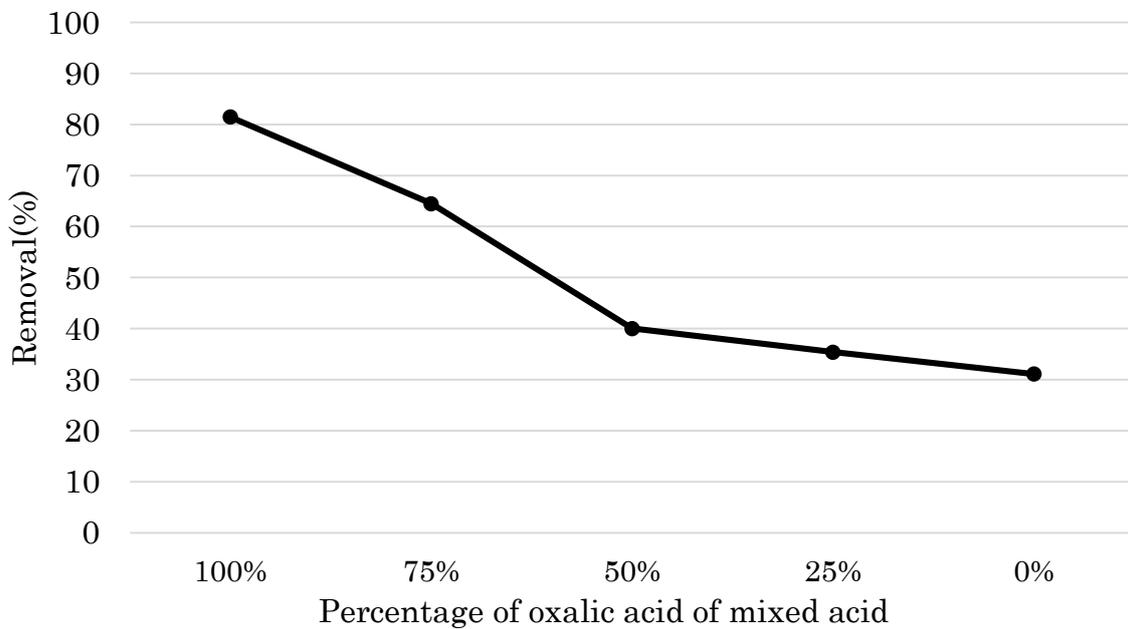


Fig. 6-14 Removal of oxidized iron from evaporating dish using a mixed solution of oxalic acid and lactic acid (total acid concentration: 5 %)

4. 結論

本研究では画像から汚れ度合いを測定するアプリケーションを用いて、蒸発皿に水酸化鉄汚れを作製して適応し、汚れ度合いから洗浄性を評価し、以下の結果を得た。

- 1) 水酸化鉄汚れについて吸光度と水酸化鉄溶液の濃度、またアプリケーションによって導いた $\Sigma K/S$ と吸光度の相関性が得られたため、画像アプリケーションを用いて水酸化鉄の濃度を測定することが可能であることを確認した。
- 2) 水酸化鉄汚れに対する酸単体の洗浄について画像解析システムを用いて洗浄性評価を行ったところ、溶解度試験、架橋ポリエチレン管汚れの洗浄試験の結果と同様の結果が得られた。よって水酸化鉄汚れを画像解析システムで評価できることが分かった。
- 3) 画像解析システムを用いて水酸化鉄汚れに対する酸混合の洗浄評価を行ったところ、シュウ酸とリン酸の混合溶液が洗浄に効果的であることが示唆された。

以上から、水酸化鉄汚れについて画像処理システムを用いて汚れ量を測定することが可能であることが確認できた。また洗浄を行うにあたって簡易的に試験を行うことが可能であり、洗浄試験の評価を客観的に数値化して行えることがわかった。

文献

- 1) K. Shinoda, M. Dekker (Ed.); Surfactant Science Series Vol. 2 (Solvent properties of surfactant solution), p117 (1967)
- 2) Izabela hager: Colour change in heated concrete, Fire technology, Vol.50, 945-958 (2014)
- 3) Wenbin Chen: Study on the cleaning effect of fisheries trays with image processing, The society of fisheries engineering, Vol.41(3), 209-216 (2005)
- 4) Tomoharu Inoue, Shin Nagai, Taku M. Saitoh, Hiroyuki Muraoka, Kenlo N. nasahara, Hiroshi Koizumi: Detection of the different characteristics of year-to-year variation in foliage phenology among deciduous broad-leaved tree species by using daily continuous canopy surface images, Vol. 22, 58-68 (2014)
- 5) Michael A. Crimmins, Theresa M. Crimmings: Monitoring plant phenology using digital repeat photography, Vol. 41, 949-958 (2008)
- 6) Rong Zhou, Lutz Damerow, Yurui Sun, Michael M. Blanke: Using colour features of cv. ‘Gala’ apple fruits in an orchard in image processing to predict yield, Precision Agric, Vol. 13, 580-580 (2012)
- 7) Yun Shan, Mark D. Normand, Micha Peleg: Estimation of the surface concentration of adhered particles by color imaging, Powder technology, Vol. 92, 147-153 (1997)
- 8) M. Riccardi, G. Mele, C. pulvento, A. Lavini, R. d’Andria, S. –E. Jacobsen: Non-destructive evaluation of chlorophyll content in quinoa and amaranth leaves by simple and multiple regression analysis of RGB image components, Photosynth Res, Vol. 10, 263-272 (2014)
- 9) Katherine Leon, Doming Mery, Franco Pedreschi, Jorge Leon: Color measurement in $L^*a^*b^*$

- units from RGB digital images, Vol 39, 1084-1091 (2006)
- 10) Franco Pedreschi, Jorge Leon, Domingo Mery, Pedro Moyano: Development of a computer vision system to measure the color of potato chips, Vol. 39, 1092-1098 (2006)
 - 11) Isabelle Philipp, Thomas Rath: Improving plant discrimination in image processing by use of different colour space transformations: Computers and Electronics in Agriculture, Vol. 35, 1-15 (2002)
 - 12) 宮崎亜弓, 大矢勝, パーソナルコンピュータを用いた画像処理による汚れの定量法, *繊維消誌*, **44**(7), 407-413 (2003)
 - 13) 石川祐輔, 大矢勝, 重回帰分析を用いた画像情報処理システムによる洗浄性評価, *繊維消誌*, **46**(6), 367-373 (2005)
 - 14) 石川祐輔, 大矢勝, スポット状酸化鉄の画像処理による洗浄性評価, *繊維消誌*, **49**(4), 280-283 (2008)
 - 15) 石川祐輔, 大矢勝, 画像処理による洗浄性評価への家庭用デジタルカメラの適用, *家政誌*, **59**(5), 307-311 (2008)
 - 16) K. Muto, M. Oya, Quantitative Determination of Colored Oily Soil Adhered to Metal Surface Using Digital Image Data, *J. Oleo Sci.*, 60(10), 505-513 (2011)
 - 17) Sarin, P., Snoeyink, V.L., Bebee, J., Kriven, W.M., Clement, J.A.: Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes, *Water Research*, 35(12) 2961-2969 (2001)
 - 18) Sarin, P., Snoeyink, V.L., Lytle, D.A., Kriven, W.M.: Iron corrosion scales: Model for scale growth, iron release, and colored water formation, *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 130(4) 364-373 (2004)
 - 19) Sarin, P., Snoeyink, V.L., Bebee, J., Jim, K.K., Beckett, M.A., Kriven, W.M., Clement, J.A.: Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: effect of dissolved oxygen, *Water Research*, 38(5) 1259-1269 (2004)
 - 20) Tang, Z.J., Hong, S.K., Xiao, W.Z., Taylor, J.: Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system, *Corrosion Science*, 48(2) 322-342 (2006)
 - 21) Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A.: Removal of iron from silica sand by leaching with oxalic acid, *Hydrometallurgy*, 46(1-2) 215-227 (1997)
 - 22) Lee, S.O., Tran, T., Jung, B.H., Kim, S.J., Kim, M.J.: Dissolution of iron oxide using oxalic acid, *Hydrometallurgy*, 87(3-4) 91-99 (2007)

第7章

総括

1. 本論文の総括

本研究では、画像解析システムを用いて汚れ画像から汚れ量を測定することを行った。

第1章では洗浄に関することと、その評価方法について記述した。

第2章では本研究で作製した画像解析アプリケーションについての原理について説明をし、その流れについて記述した。

第3章では新たなカメラを用いて画像解析システムを構築した。淡色汚れを作製し、画像解析アプリケーションによって汚れ量を測定した。その結果、濃度、滴下量に関係なく色素量に応じて画像解析アプリケーションによって求めた汚れ量が増加していることがわかった。

第4章では白色汚れについての画像解析アプリケーションの改良を行った。白色汚れに対しては、白黒反転操作を行うことによって汚れを仮想的に黒色の汚れとし、汚れ量を測定した。その結果、濃度、滴下量に関係なく汚れの量に応じて画像解析アプリケーションで測定した汚れ量が増加していることが確認できた。またそれぞれの濃度についての汚れ量のピクセル分布より汚れの濃度に応じて汚れ量 K/S のピークも大きくなっていることがわかり、汚れの濃度に応じて K/S も増加していることが確認できた。

第5章では油性汚れの残留量を表面反射率から求めるための色素トレーサーの可能性について検討し、合わせて市販洗剤の洗浄力試験を行った。脂肪酸汚れとトリグリセリド汚れ、炭化水素汚れについて検討を行った。脂肪酸汚れについてはスダンIVを用いると、油性成分の除去性と K/S による洗浄率が良い対応を示した。またトリグリセリド汚れについてはスダンIVを用いると、こちらも良い対応を示した。炭化水素汚れでは色素が残留しやすく、化学洗浄率と K/S 洗浄率の間の対応が悪かった。市販洗剤の洗浄力を行ったところ、脂肪酸はアルカリ度で左右されることや、トリグリセリド汚れに対して石けん系の洗浄力が高いこと、そして湿式人工汚染布とはかなり大きな差があることが分かった。

第6章では画像から汚れ度合いを測定するアプリケーションを用いて、蒸発皿に水酸化鉄汚れを作製し、汚れ度合いから洗浄性を評価した。

水酸化鉄汚れについて吸光度と水酸化鉄溶液の濃度、またアプリケーションによって導いた $\Sigma K/S$ と吸光度の相関性が得られたため、画像アプリケーションを用いて水酸化鉄の濃度を測定することが可能であることを確認した。酸単体での洗浄については、溶解力試験と架橋ポリエチレン管の洗浄後の目視判定の結果が、画像アプリケーションを用いた洗浄後評価の結果の傾向が同様だったため、画像アプリケーションによる洗浄性評価が使用可能であると考えられる。また酸混合についての洗浄評価の可能性も示唆された。

本研究では改良した画像解析システムを利用して、汚れ画像を撮影し、画像解析アプリケーションによって汚れ量を測定した。改良した画像解析システムでは、淡色汚れ、白色汚れについて適応した。

淡色汚れについては汚れ量測定前に画像を解析して、基質部除去などを行うことによって汚れ量を測定した。その結果、色素量と画像解析アプリケーションで測定した $\Sigma K/S$ は、相関性の高い結果が得られた。

白色汚れについては汚れ量測定前に画像切り取り、白黒反転操作、基質部除去の操作を行うことによって汚れ量を測定した。

また実用性を考慮して水道管汚れを想定した水酸化鉄汚れの酸洗浄について画像解析システムを適用した。その結果、シュウ酸単体での洗浄率よりもシュウ酸にリン酸を混合させた場合、洗浄率が向上する可能性が示唆された。

以上のことから画像解析システムを利用することで淡色汚れや白色汚れなどの単体の汚れだけでなく、実用面を考慮した水道管汚れにも適応できることが分かった。

2. 今後の課題

本研究では、画像解析アプリケーションの淡色汚れ、白色汚れへの適用とその実用的使用として水道管汚れを想定した水酸化鉄汚れについて検討してきた。しかし、それらの汚れ付着部である基質は白色または黒色のようなグレースケールにのみ適応してきた。そこで今後としては基質部が有色(青、赤など)について色度図を用いて補正を行うなどして、適用できないか検討し、使用範囲を拡大していく必要がある。

謝辞

本研究を行うにあたり、終始にわたってご指導、ご鞭撻を賜りました横浜国立大学環境情報研究院 大矢勝先生に感謝し深く御礼申し上げます。

ご多忙の中、多大なるご指導、御助言をいただきました益永茂樹先生、中井里史先生、及川敬貴先生、松宮正彦先生に心より感謝し、深く御礼申し上げます。

大矢研究室の先輩、後輩の皆様のおかげで有意義な研究生活を過ごすことができました。深く感謝いたします。

小島 裕也