

博士論文

確率密度関数法を用いた洗浄力評価の検証

Verification of probability density functional method
for evaluating detergency



国立大学法人 横浜国立大学大学院

環境情報学府

千葉労災病院消化器外科

長谷川 美安子

Miyako Hasegawa

2022年3月

博士論文

確率密度関数法を用いた洗浄力評価の検証

Verification of probability density functional method
for evaluating detergency

国立大学法人 横浜国立大学大学院

環境情報学府

千葉労災病院消化器外科

長谷川 美安子

Miyako Hasegawa

2022 年

目次

第1章 緒論

1. はじめに	4
2. 洗淨に関する速度論	4
3. 確率密度関数の応用	6
4. 洗淨における確率密度関数法	6
5. 本論文の目的および構成	9

第2章 洗淨における確率密度関数法の理論と計算法

1. はじめに	13
2. 確率密度関数法の基礎理論	13
3. 洗淨要素間の相互作用の判定法	16
4. 計算用 PC アプリケーション	17
5. 文 献	18

第3章 市販洗剤類の洗淨力評価におけるパラメーター μ_{rl} の有効性の検証

1. 緒 言	19
2. 方 法	
2-1. 洗淨要素間の相互作用の判定法	19
2-2. 洗淨試験	20
3. 結果および考察	
3-1. 各種洗剤類の洗淨挙動の特色	21
3-2. 市販洗剤による各種汚れの洗淨性	23
3-3. 確率密度関数法の適用性の評価	25
4. 結 言	27
5. 文 献	27

第4章 ヘモグロビン汚れの洗浄における洗浄因子間の相互作用

1. 緒言	29
2. 方法	
2-1. 試料.....	29
2-2. 汚染布の作成	30
2-3. 洗浄試験	30
3. 結果及び考察	
3-1. pH と温度を変えた場合の洗浄率	30
3-2. pH 効果と温度効果の加算則の検証.....	33
3-3. 界面活性剤濃度と温度の影響	34
3-4. 界面活性剤の濃度効果と温度効果の加算則の検証	35
4. 結言	36
5. 文献	37

第5章 脂肪酸汚れの洗浄における洗浄因子間の相互作用

1. 緒言	39
2. 方法	
2-1. 材料.....	40
2-2. 汚染布の調製	40
2-3. 洗浄試験と洗浄率の算出	40
2-4. 位相差顕微鏡による乳化と可溶化の観察	41
3. 結果及び考察	
3-1. pH と機械力を変化させた場合の洗浄力	41
3-2. pH 効果と機械作用の加算則の検証.....	43
3-3. pH と温度を変化させたときの洗浄率	44
3-4. pH 効果と温度効果の相乗効果の検証.....	46
3-5. $1/T$ に対する μ_{rl} のプロットからの考察.....	46

3-6. 脂肪酸汚れの乳化と溶解の外観的観察	47
3-7. 位相差顕微鏡による脂肪酸汚れの乳化と溶解の観察.....	48
4. 結 言	50
5. 文 献	50
第6章 洗浄における機械作用と化学作用の相互関係	
1. 緒 言	52
2. 方 法	
2-1. 汚染布	52
2-2. 洗浄性に及ぼす機械力の影響をみる洗浄試験	53
2-3. 機械力と化学効果の相互作用をみる洗浄試験	53
2-4. 洗浄率の算出と確率密度関数法の計算	53
3. 結果及び考察	
3-1.種々の汚染布の洗浄力に対する攪拌の影響.....	53
3-2. 酸化鉄汚染布の洗浄における機械力と pH 効果の相互作用	57
3-3. スダン IV 汚染布の洗浄における界面活性剤濃度と機械力の相互関係	58
3-4. 複合汚れを含む人工汚染布の洗浄における pH と機械力の相互関係...	60
4. 結 言	61
5. 文 献	62
第7章 総括	
1. 本論文の総括	65
2. 今後の展望	66
謝辞	67

第1章 緒 論

1. はじめに

洗浄はその場に存在することが不適切である物質を除去する操作を意味し、生活場面での洗濯、食器洗い、掃除、身体洗浄をはじめとし、商業的な衣類のクリーニング、ビルクリーニング、道路清掃、下水道洗浄、車輛洗浄、食品工業での容器・配管洗浄、病院における設備・器具等の洗浄、また産業洗浄の代表例として金属・機械工業での切削油除去、特殊な場面としてタンカー事故等に伴う原油汚染された海岸の洗浄、美術品補修など、非常に広い範囲にわたる人間活動に必要とされるものである。しかし、その科学的な解明に関しては必ずしも十分な成果が挙げられてきたとは言い難い。それは洗浄が非常に多様な分野において、場面ごとの個別のプロセスとしてみなされてきたからである。たとえば、機械工業における洗浄は、切削加工の中の一つの過程とみなされ、あくまで切削加工分野の範疇で検討されることが多かった。また、医療分野における洗浄とは体内の汚染洗浄や医療器具の洗浄が主であるが、研究が進んでいない。そのような住み分けによって各分野に垣根が存在していたため、「洗浄学」として統一的な理論形成を目指した取り組みは少なく、これまでの研究は、要求される洗浄性能を求めめるための経験論的な内容が大部分を占めてきた。

洗浄現象を科学的に解明するために必要とされるパラメーターは洗浄力である。しかし、これまで洗浄力は必ずしも明確に定義されることなく、汚れの落ち度合いを示す「洗浄率」、つまり付着汚れの中の何パーセントが洗浄で除去されたかを示すパラメーターが洗浄力の代替として用いられることが多かった。しかし、洗浄率は洗浄力とは異なるものであり、科学的に洗浄研究を展開していくためには洗浄力を表す新たなパラメーターを定義し、その利用価値を検証する必要がある。本研究は「洗浄学」を構築するための、種々の場面に共通する理論を発展させることを一つの目的として、洗浄における確率密度関数法の中の一つのパラメーターを洗浄力指標として用いることの可能性について検証する。

その上で、パラメーターを用いることによって、最も洗浄力を得られる条件がどのようなのかについて検討する。

以下、洗浄における確率密度関数法の土台となる、過去の洗浄の速度論に関する研究、確率密度関数を利用した各種研究、そして、洗浄における確率密度関数法のこれまでの発展経緯についてまとめることとする。

2. 洗浄に関する速度論

洗浄時間に対する洗浄率の変化の様子を示す理想的な曲線を Fig.1-1 に示す。これは洗浄時間 5 分間の洗浄率が 50%、10 分間の洗浄率が 75%、15 分間の洗浄率が 87.5%と、洗浄率が洗浄時間に対して規則的に変化している。このようにきれいな規則性に従って変化する洗浄曲線は実用レベルではまずみられないが、この理想曲線を用いて洗浄率の意味を考えてみる。さて、この図では 0~5 分間で洗浄率が 50%変化し、5~10 分間で 25%、10~15 分間で 12.5%の洗浄率が変化している。理想の洗浄系では単位時間に作用する洗浄力は同一で

あり、このケースにおいても各 5 分間単位の時間帯において同一の洗浄力が作用していると考えらるべきだが、その際の洗浄率の増加分は大きく異なる。よって洗浄率を洗浄力そのものを表すパラメーターとして扱うことはできないことが明白である。

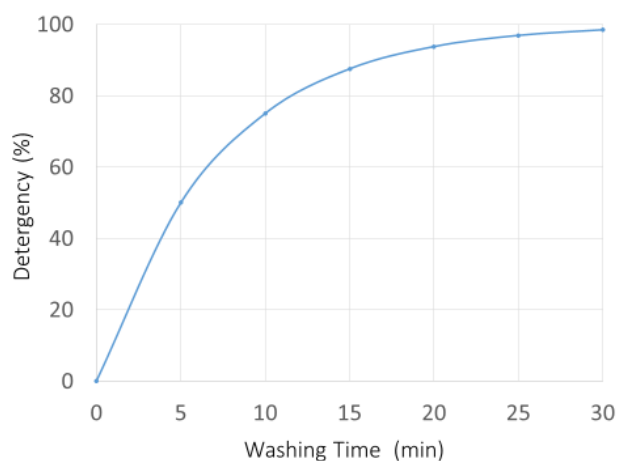


Fig. 1-1 Typical time-dependent curve of detergency

このような背景から、古くから洗浄分野では洗浄力を表すパラメーターを求める取り組みが行われてきた。それらは基本的に、洗浄時間経過によって変化する洗浄率から洗浄力を探る手法であり、いくつかのパターンに分類される。

その代表的なものは、汚れの除去現象が 1 つの化学反応であると仮定し、化学反応速度式の速度定数とする方法、すなわち一次反応式に近似する方法¹⁻⁵⁾である。これは得られる速度定数がそのまま洗浄力そのものを表現するパラメーターとして扱えるので理論的解釈が容易であるが、実際の洗浄データの殆どに対してそのまま適応することは困難であり、実際には洗浄の初期段階の勾配のみを計算用データとして用いるという制限があるものである。なぜならば、洗浄過程の全範囲に対して一次反応式を当てはめた場合、回帰曲線が洗浄曲線に比べて洗浄の初期に勾配が小さくなり洗浄の後期には勾配が大きくなる傾向があるためである。

この問題点に対応するため、一次反応式よりも曲率の高い洗浄曲線に適合できる二次反応式に近似する手法⁶⁾、より多くのケースに対応できるように 0.1 刻みで次数を変化させて次数と速度定数から洗浄力を表す次数可変型の解析法⁷⁻¹⁰⁾、また化学反応式の応用ではなく、洗浄時間の対数に対して洗浄率が直線的に増加する傾向がみられることが多いことから、洗浄時間の対数に対して洗浄率をプロットしてその傾きを洗浄力とみなす方法による解析^{6,11-14)}なども試みられてきた。しかし、次数を変化させた手法では適合性に課題が残り、特に次数を変化させる場合には洗浄現象における次数の意味付けが困難だという問題があった。また洗浄時間の対数に対して洗浄率をプロットする方法では、理論的な解釈が困難で、洗浄曲線の傾斜と実際の洗浄能力の大小が必ずしも一致しないという問題点もあった。

一方、一次反応式の適応性を高めるための解決策として、Bourne ら¹⁵⁻¹⁷⁾は汚れが速度定

数の異なる 2 種の species からなると仮定し、2 つの一次反応の和として洗浄結果を解析した。更に、Bourne の手法に再汚染の概念を取り入れて適合性を発展させた試みもあった¹⁸⁻¹⁹⁾。しかし、汚れを 2 種に分けるという前提に必然性がなく、速度定数が複数になることによって一次反応式の理論的優位性が失われるという問題があった。

このように実際の洗浄結果への適応性を高めるための洗浄速度論の研究は、一次反応式以外の経験式を適応するか、複数の一次反応式の和として解析するものが大部分を占めており、それぞれ利点もあるが理論的解釈が困難であるという問題点を有していた。

3. 確率密度関数の応用

確率分布を P 、確率変数を X とした場合、1 式における $f(x)$ を X の確率密度関数とよぶ。ただし、全ての x に対して $f(x) \geq 0$ であり、かつ 2 式を満たすとする。

$$P(a \leq X \leq b) = \int_a^b f(x) dx \quad (1)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1 \quad (2)$$

この確率密度関数は統計学の最もベーシックな要素であると共に、確率を求めることが最重視される研究分野において、地震による建物破壊リスク^{20,21)} や化学物質による発がん性リスク²²⁻²⁴⁾などを計算するのに用いられてきたツールである。一般に負荷(以下 Load)と抵抗(以下 Resistance)に対してそれぞれ独立した、適切な確率密度関数を仮定することでリスクを計算する。ここで、Load と Resistance の互いに独立した 2 つの確率密度関数の関係からリスクを計算する具体的な手法を示す。構造物の破壊確率を求める際には Load を構造物に加わる負荷、Resistance を構造物の対荷能力と仮定する。生態リスクの計算においては、Load に環境濃度、Resistance に生物種の感受性を設定する。すなわち、Load による変化や反応の起こる確率を求めることに利用される。この手法を用いて、Jacobs らは、アルミニウムの汚染濃度分布(平均 0.020mg/L、標準偏差 0.001mg/L)とニジマスのアルミニウムに対する感受性分布(平均 0.010mg/L、標準偏差 0.003mg/L)を用いて、アルミニウムの河川水汚染によりニジマスの死亡する確率を 0.079%と算出している²⁵⁾。

このように、これまでの確率密度関数を利用した研究は、実験的に検証するのが困難な事象に対して、数学的なモデルを想定して確率を計算するというものが主流であった。

4. 洗浄における確率密度関数法

洗浄における確率密度関数法は、一次反応式をベースとする洗浄速度論と、確率密度関数を用いたリスク解析の手法を融合させたもので、大矢研究室で考案され研究が続けられてきたものである。ここで、これまでの経緯をまとめることとする。

まずモデル汚れとして油性色素を用い、確率密度関数法での解析が可能かどうかを検証した²⁶⁾。汚れの付着力と汚れの除去力の双方が正規分布に従うことを大前提とし、汚れの付着力は $\sigma=1$ 、 $\mu=0$ の標準正規分布、汚れの除去力の σ と μ はそれぞれ σ_{d1} 、 μ_{d1} として実際の洗浄試験結果から最小二乗法で求めた。この理論の適合性を確認するため、界面活性剤濃

度を変化させた場合の σ_{ri} と μ_{ri} を予め実験結果から求めておき、続いて1回目の洗浄では洗浄力の弱い条件で、同一試料を2回目は洗浄力の強い条件で洗浄し、その結果を実験値と予め求めていた σ_{ri} と μ_{ri} からの計算値を比較するというものであった。そして、両者が比較的良く一致したので、確率密度関数法には可能性があるという結論付けた。

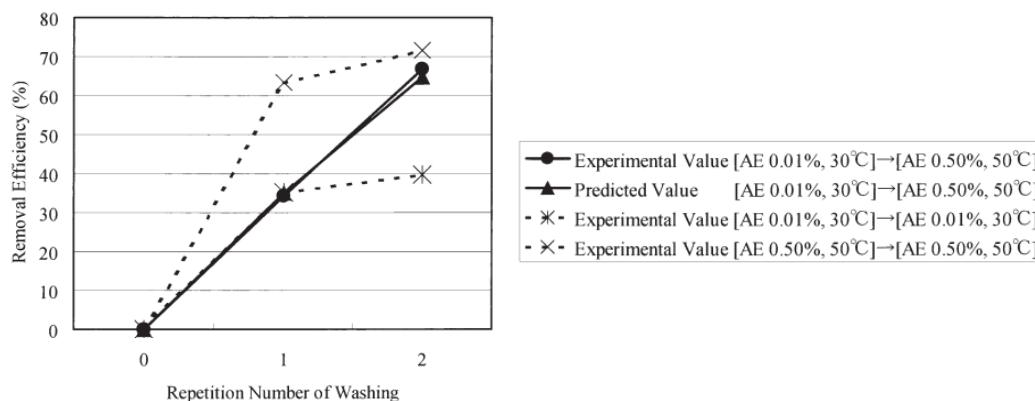


Fig. 1-2 Comparison between Experimental Value and Predicted Value of Two-Time Repetitive Washing in Two Distinct Washing Condition (AE 0.01% 30°C → AE 0.50% 50°C), and Two Experimental Values of Two-Time Repetitive Washings in Same Washing Condition Respectively.²⁶⁾

続いて、酸化鉄粒子で汚染した布試料を用いて、洗浄装置の機械力を2段階に変化させて同様の実験を行った²⁷⁾。その結果、固体粒子汚れに対する機械力の影響に関しても、実験値と予測値がほぼ一致し、確率密度関数法の可能性が示唆された。更に、汚染布作成時の条件を変えることによって生じる汚染布の特徴についても、汚れ付着力分布の変化として処理できる可能性が示された。

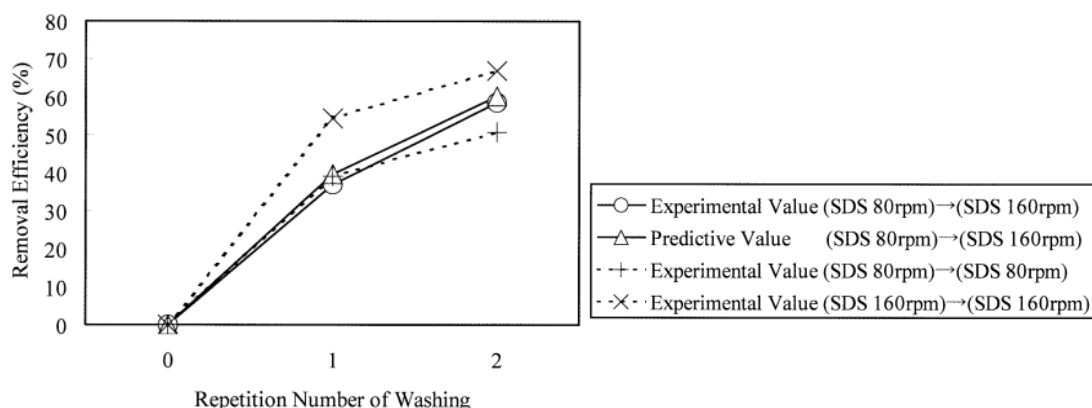


Fig. 1-3 Comparison between Experimental Value and Predicted Value of Two-Time Repetitive Washing in Two Distinct Washing Condition (SDS 80rpm → SDS 160rpm), and Two Experimental Values of Two-Time Repetitive Washings in Same Washing Condition Respectively.²⁶⁾

次の研究では洗濯科学協会の湿式人工汚染布を用いて同様の検討を行い、実験値と予測値がほぼ一致することを確認するとともに、製造ロットによる洗浄性の差もある程度補完できる可能性を示した²⁸⁾。

その後、2つのパラメーターのうちの1つ(σ_{ri})の意味する点について考察が進められた。まず、汚れの種類によって σ_{ri} がどのように変化するかを調べ、カーボンブラックや酸化鉄(III)粒子などの固体粒子汚れの σ_{ri} が一番小さく、油性汚れモデルとして用いた油性色素の σ_{ri} が一番大きく、水溶性汚れのモデルとして用いた水溶性染料の σ_{ri} が両者の中間的な値を示した(Table 1-1)²⁹⁾。

Table 1-1 Removal percentage change for various soil and calculated values of parameter²⁹⁾

Kind of soil	Removal percentage (%)				σ_{ri}	μ_{ri}
	1 st	2 nd	3 rd	4 th		
Carbon black	75.81	78.76	79.89	80.98	0.16	0.71
Iron oxide (III)	37.60	45.23	49.08	51.66	0.37	-0.34
Sudan IV	31.70	47.14	57.53	64.29	1.22	-0.77
Sudan III	45.98	63.95	75.72	79.51	1.27	-0.17
Oil Red O	20.54	36.27	47.52	54.20	1.90	-1.72
Fast Red A	71.32	80.67	86.79	90.99	0.72	0.67
Direct Red 79	22.72	28.47	36.68	46.61	0.99	-1.19
Direct Red 81	23.15	30.27	34.89	38.03	0.49	-0.83
Direct Red 89	29.04	31.18	40.51	45.30	0.51	-0.70

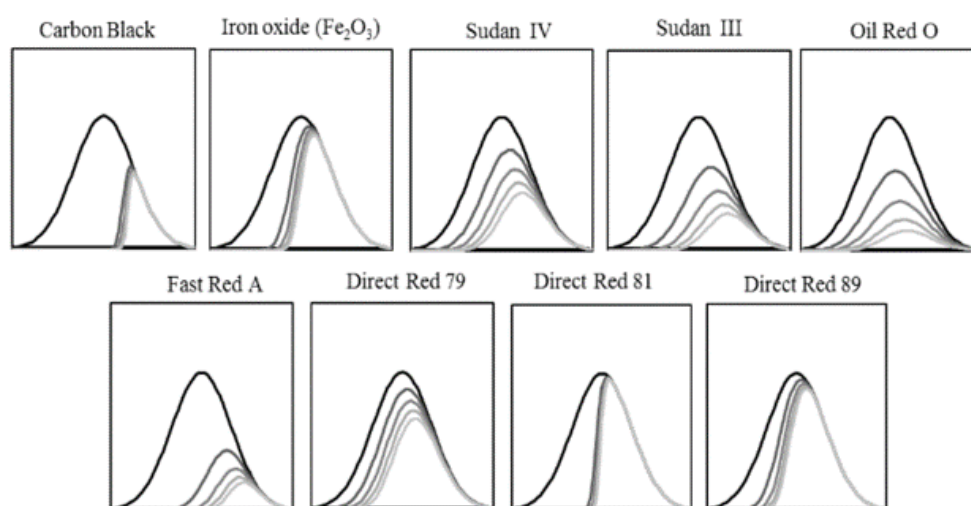


Fig. 1-4 Predicted distribution of residual soil²⁹⁾

またアニオン、カチオン、ノニオン界面活性剤を用いて各種油性染料の洗浄性を検討することにより、 σ_{ri} が汚れの種類というよりは、汚れの除去メカニズムによって変化することを示した³⁰⁾。

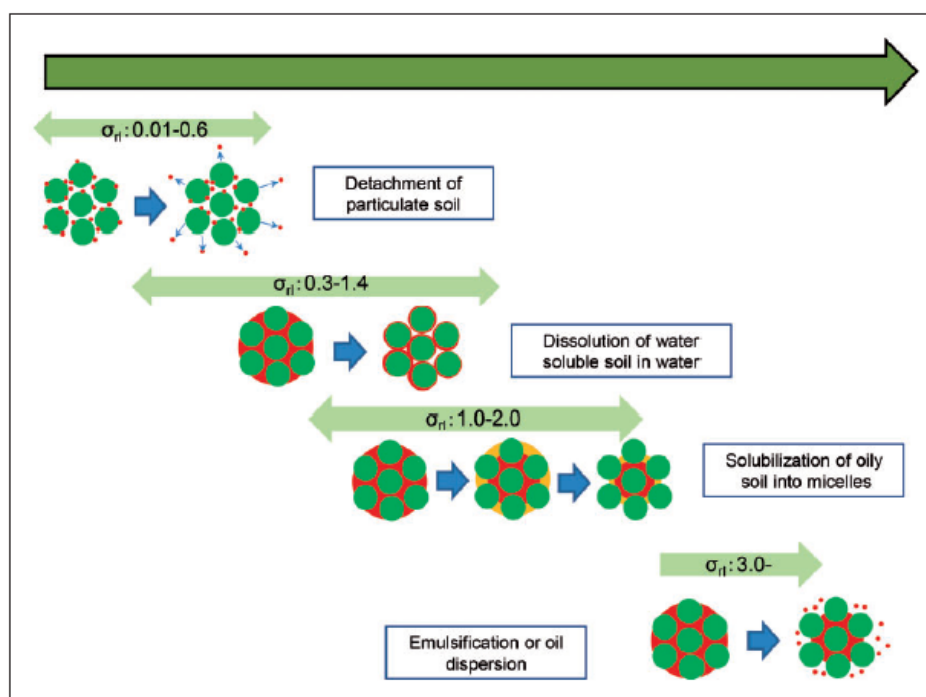


Fig. 1-5 Relation between soil removal mechanism and σ_{ri} , a parameter of the probability density functional method.³⁰⁾

5. 本論文の目的及び構成

5-1 本論文の目的

以上のように、化学反応速度式を利用した洗浄の速度論と確率密度関数を活用するリスク解析手法を融合した洗浄における確率密度関数法は、これまで洗浄現象に対する適用の可能性や、パラメーター σ_{ri} の意味付けについての研究は進められてきたが、洗浄剤の性能評価や洗浄剤成分の組み合わせなどによる特異的な効果の評価等に応用可能な形での研究はあまり行われてこなかった。そこで本論文は確率密度関数法で用いられるパラメーターの中の μ_{ri} に着目し、それが洗浄力を表すパラメーターとして利用が可能かどうかの観点から検討する。

5-2 本論文の構成

本論文は6章から構成される。

第1章では、本論文で対象とした確率密度関数法に関連する過去の研究等について整理するとともに、本論文の目的及び構成について記述した。

第2章では確率密度関数法の計算方法と理論について整理することを目的として、 σ_{H} と μ_{H} の算出方法と特に μ_{H} の意味について記述した。

第3章では実際の洗浄性評価に μ_{H} を適応することが可能かどうかを検証するため、各種洗剤・洗浄剤を用いて各種汚れの洗浄試験を行い、得られた μ_{H} と洗剤組成の特徴とを照らし合わせて矛盾がないか確認した。

第4章では血液タンパク質汚れモデルとしてヘモグロビンを用い、温度効果-pH効果等の2つの洗浄要素間の相互作用について検討した。

第5章では油性汚れモデルとして脂肪酸汚れを用い、pH効果-機械力効果やpH効果-温度効果の相互作用について検討し、特に温度効果とpH効果については相乗作用が認められるのではないかとの観点から検討した。

第6章では各種汚れを用いて機械作用と化学作用との間の相互作用が相加作用として解釈できるかどうかの観点から検討した。

第7章は本論文の概要を記述した。

5-3 博士論文を構成する論文など

1) Miyako Oya, Yosuke Taniguchi, Naoaki Fujimura, Karen Miyamoto, Masaru Oya, Kinetic analysis of hemoglobin detergency by probability density functional method, *Plos One*, Vol.15, e0237255 (2020)

2) Miyako Oya-Hasegawa, Karen Miyamoto, Masaru Oya, Synergistic Action of Temperature and pH Factors in the Cleaning of Fatty Acids Soils; Analyzed by Probability Density Functional Method, *Journal of Oleo Science*, Vol.70, 521-530 (2021)

3) 長谷川(大矢)美安子, 大矢勝, 市販洗剤類の特性評価に対する確率密度関数法の適応性, 繊維製品消費科学, (掲載済み)

4) Miyako Oya-Hasegawa, Yuya Sato, Masaru Oya, Analysis of Interaction between Mechanical Force and Chemical Effect in Cleaning Phenomenon by Probability Density Functional Method, *Journal of Surfactants and Detergents* (under 2nd review)

5-4 文献

1) T. H. Vaughn, A. Vittone, Jr., L. R. Bacon, Properties of Detergent Solutions, Detergent Action of the System Modified Soda-Soap-Water, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 33, 1011-1019 (1941).

2) W. P. Utermohlen Jr., E. L. Wallace, Detergency studies, *Text. Res. J.*, Vol. 17, 670-688 (1947) .

3) R. L. Patrick, G. O. Payne, Jr., The Rate of Desorption of Stearic Acid from Planar Surfaces-A

- New Technique, *J. Colloid Sci.*, Vol. **16**, 93-100 (1961)
- 4) W. G. Jennings, Circulation Cleaning 3, The Kinetics of a Simple Detergent System, *J. Dairy Sci.*, Vol. **42**, 1763-1771 (1959)
 - 5) H. Schott, Kinetic study of fabric detergency, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. **52**, 225-229 (1975)
 - 6) . Kissa, Kinetics and Mechanisms of Detergency (1), Liquid Hydrophobic (Oily) Soils, *Text. Res. J.*, Vol. **45**, 736-741 (1975)
 - 7) 大矢勝、皆川基、衣類の泡沫洗浄に関する研究 (第7報) フィルムおよびメッシュスクリーン基質に付着したパルミチン酸汚れの洗浄で得られた除去量-時間曲線の解析、繊維製品消費学会誌、Vol. **30**、125-132 (1989)
 - 8) 大矢勝、皆川基、衣類の泡沫洗浄に関する研究 (第9報) ポリエステルフィルムおよびポリエステルメッシュスクリーンに付着した各種脂肪酸汚れの洗浄性、繊維製品消費科学、Vol. **30**、543-547 (1989)
 - 9) 大矢勝、皆川基、衣類の泡沫洗浄に関する研究 (第10報) ポリエステルフィルムおよびポリエステルメッシュスクリーンに付着したトリグリセリドの洗浄性、繊維製品消費科学、Vol. **30**、588-593 (1989)
 - 10) 大矢勝、皆川基、衣類の泡沫洗浄に関する研究 (第11報) ポリエステル布 (繊維集合体) 内部からの再起泡作用が固体及び液体脂肪酸汚れの洗浄性におよぼす影響、繊維製品消費科学、Vol. **33**、214-219 (1992)
 - 11) E. Kissa, Kinetics of Oily Soil Release, *Text. Res. J.*, Vol. **41**, 760-767 (1971)
 - 12) L. Loeb, P. B. Sanford, S. D. Cochran, Soil Removal As a Rate Process, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. **41**, 120-124 (1964)
 - 13) 柏一郎、平林隆、角田光男、大場洋一、洗浄に関する研究 (第16報) 洗浄における物理化学作用と機械作用、油化学、Vol. **2**、304-309 (1971)
 - 14) 米田義章、美濃順亮、宍戸武雄、洗浄における速度論的考察、工業化学、Vol. **73**, 2594-2598 (1970)
 - 15) M. C. Bourne, W. G. Jennings, Kinetics Studies of Detergency (1), Analysis of Cleaning Curves, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. **40**, 517-523 (1963)
 - 16) M. C. Bourne, W. G. Jennings, Kinetics Studies of Detergency (2), Effect of Age, Temperature, and Cleaning Time of Rates of Soil Removal, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. **40**, 523-530 (1963)
 - 17) M. C. Bourne, W. G. Jennings, Kinetic studies of detergency (3), Dependence of the dupré mechanism on surface tension. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. **42**, 546-548 (1965)
 - 18) 山田泉、黒岩茂隆、洗浄過程の速度論的考察、日本家政学会誌、Vol. **35**、184-188 (1984)
 - 19) 山田泉、船戸一佳、黒岩茂隆、油性汚れの洗浄に関する速度論的研究、油化学、Vol. **37**、447-452 (1988)
 - 20) A. M. Freudenthal, J. M. Garrelts, and M. Shinozuka, The Analysis of Structural Safety, *J. Struct. Div. (ASCE)*, Vol. **92**, 267-325 (1966)

- 21) 伊藤学、亀田弘行 (訳)、土木・建築のための確率・統計の基礎、丸善、pp. 358-364 (1988)
- 22) T. L. Jacobs, P. A. Vesilind, Probabilistic Environmental Risk of Hazardous Materials, *J. Envi. Eng.*, Vol. **118**, 878-889 (1992)
- 23) L. Posthuma, G. W. SuterII, T. P. Traas, (ed.), *Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology*, Lewis Publishers, New York, pp. 49-102 (2002)
- 24) 中西準子、益永茂樹、松田裕之、環境リスクを計算する、岩波書店、p. 11 (2005)
- 25) T. L. Jacobs, P. A. Vesilind, Probabilistic Environmental Risk of Hazardous Materials, *J. Envi. Eng.*, Vol. **118**, 878-889 (1992)
- 26) Y. Ishikawa, S. Orito, M. Oya, Washing efficiency analysis based on a concept of statistical distribution. *J. Oleo Sci.*, 55 (2006) 511-519
- 27) Y. Ishikawa, S. Orito, M. Oya, Statistical analysis of washing efficiency for solid particle soil. *J. Oleo Sci.*, Vol. **56**, 163-168(2007)
- 28) Y. Ishikawa, M. Oya, Application of statistical analysis to mixed soil detergency. *J. Oleo Sci.*, **57**, (2008) 99-105
- 29) A. Fujimoto, M. Oya, Analysis of cleaning process for several kinds of soil by probability density function method, *J. Oleo Sci.*, Vol. **66**, 1109-1120 (2017)
- 30) M. Oya, Relation between mechanism of soil removal from fabrics and a parameter derived from probability density functional method for washing force analysis, *Text. Res. J.*, Vol. **89**, 2236-2246(2019)

第2章 洗浄における確率密度関数法の理論と計算法

1. はじめに

本論文は、化学反応速度論の一次反応式に基づく洗浄の速度論と、リスク解析等に用いられる確率密度関数を融合させた確率密度関数法の応用に関する研究するものである。そこで本章では、本研究で扱う確率密度関数法の理論と計算方法について説明する。

2. 確率密度関数法の基礎理論¹⁻⁵⁾

洗浄における確率密度関数法は、汚れの付着力と汚れの洗浄力が正規分布に従うばらつきを有すると仮定し、汚れ付着力の分布に対して洗浄力の分布を相対的に位置付けることによって洗浄力を表現する。そこで、まず汚れの付着力の分布を $\sigma=1$ 、 $\mu=0$ の標準正規分布 (1式) として表す。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \quad (1)$$

ここに、 n は洗浄サイクルの回数、 x は確率変数、 π は円周率を表す。一方、洗浄力は洗浄力分布の平均値 μ_{rl} 、洗浄力分布の標準偏差 σ_{rl} として 2 式の正規分布 $g(x)$ で表す。

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{rl}^2}} \exp\left(-\frac{(x - \mu_{rl})^2}{2\sigma_{rl}^2}\right) \quad (2)$$

ここで μ_{rl} = 洗浄力分布の平均値、 σ_{rl} = 洗浄力分布の標準偏差である。なお添え字の rl は removal load の略号であり、 $g(x)$ によって 1 単位 (本研究の場合は 5 分間) の洗浄作用が負荷されると考える。次に、汚れ付着力分布と洗浄力分布から洗浄率を算出するための前処理として、 $g(x)$ の累積正規分布に相当する関数 $\varphi(x)$ を求める (3 式)。

$$\varphi(x) = 1 - \int_{-\infty}^x g(t) dt \quad (3)$$

この $\varphi(x)$ は分布の面積割合を示す数値であり、一般的に確率そのものを表す指標として用いられるものである。この $\varphi(x)$ と汚れ付着力の分布である 1 式との乗法により 1 単位の洗浄による汚れ除去成分に相当する値、つまり Fig. 2-1 の紫色曲線の任意の x に対応する高さが算出される (4 式)。

$$f_{R_1}(x) = f_{A_0}(x) \times \varphi(x) \quad (4)$$

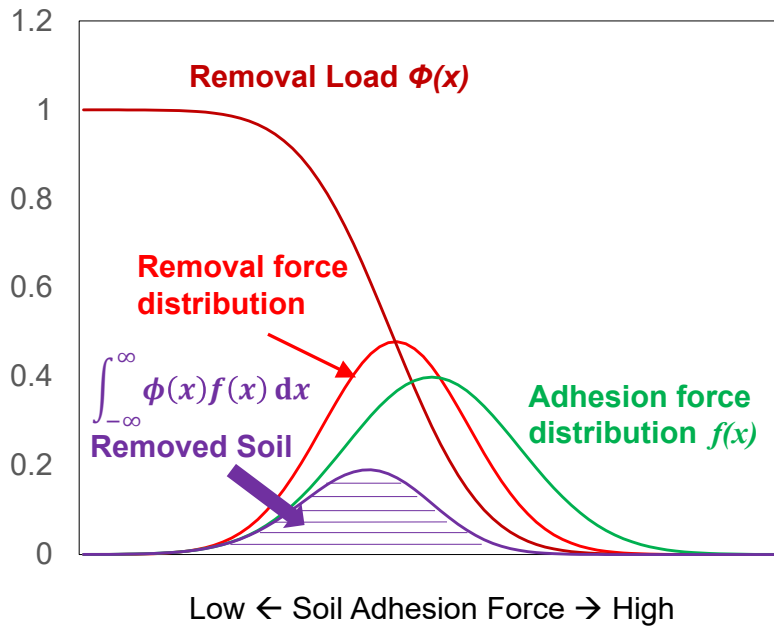


Fig. 2-1 Distribution of soil adhesion force after one-unit cleaning process.⁵⁾

更に洗浄回数を増やした後の汚れ除去成分に相当する値が 5 式として、その後の汚れ付着力の成分は 6 式として表される。

$$f_{R_n}(x) = f_{A_{n-1}}(x) \times \phi(x) \quad (5)$$

$$f_{A_n}(x) = f_{A_{n-1}}(x) - f_{R_n}(x) \quad (6)$$

洗浄率は汚れの付着のピーク面積に対する汚れ除去のピーク面積の割合で表されるので、 n 回目の洗浄操作による汚れ除去量、つまり図 2-2 中の紫色ピークの面積 R_n は 7 式で表される。

$$R_n = \int_{-\infty}^{\infty} f_{R_n}(x) dx \quad (7)$$

そして、 n 回目の洗浄操作を行った後の洗浄率は 8 式で表されることになる。

$$D_n = D_{n-1} + \left(\frac{R_n}{\int_{-\infty}^{\infty} f_{A_0}(x) dx} \right) \times 100 \quad (8)$$

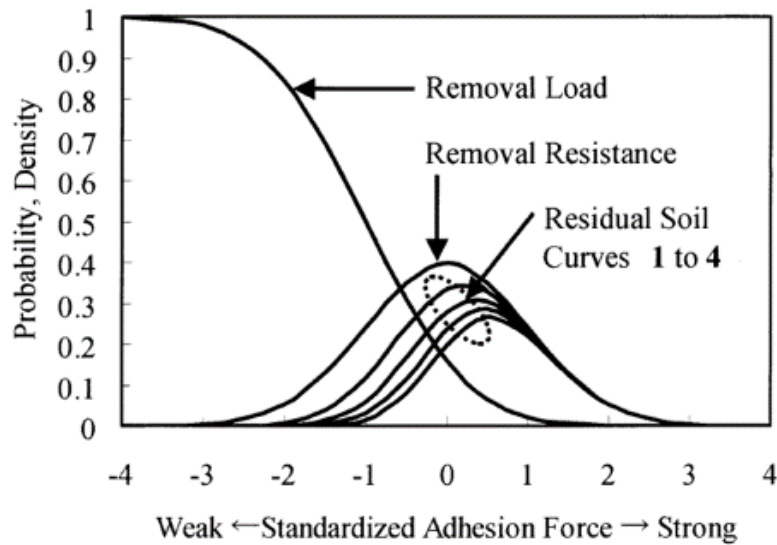


Fig. 2-2 Transition of soil adhesion distribution (residual soil curves) during 4 cleaning processes¹⁾

ここで、 σ_{rl} と μ_{rl} の意味について説明する。 μ_{rl} は洗浄力分布の平均値（ピークの中央位置）を汚れの付着力分布に対して相対的に位置付けたもので例えば、 $\mu_{rl}=0$ のときには汚れの付着力分布と洗浄力分布の中央値が同じところに位置するということになる。これは、汚れの付着力分布の中央部分が 1 回の洗浄で 50%除去され、それより右部分ではより低い割合、左部分ではより高い割合で除去されることになる。よって、1 回の洗浄でほぼ 50%の洗浄率になるというのが $\mu_{rl}=0$ の状態である。 σ_{rl} は洗浄力分布の形状に関与して、 σ_{rl} が大きくなるとピークの幅が広くピーク高さが低くなり、 σ_{rl} が小さくなるとピークの幅が狭くピーク高さが高くなる (Fig. 2-3)。また、洗浄時間—洗浄率の曲線形状との対応では、 μ_{rl} が大きくなると全体的に洗浄率が高くなり、 σ_{rl} が大きくなると時間経過による洗浄率の低下度合いが少なくなる。つまり、 σ_{rl} が小さいと初期勾配が大きいがその後洗浄率の上昇割合が急激に低下するが、 σ_{rl} が大きい場合は初期の勾配が比較的小さくてもその後も勾配の低下が少なくなる。その 2 種のパラメーター、 σ_{rl} と μ_{rl} で洗浄力を表すというのが確率密度関数法である。

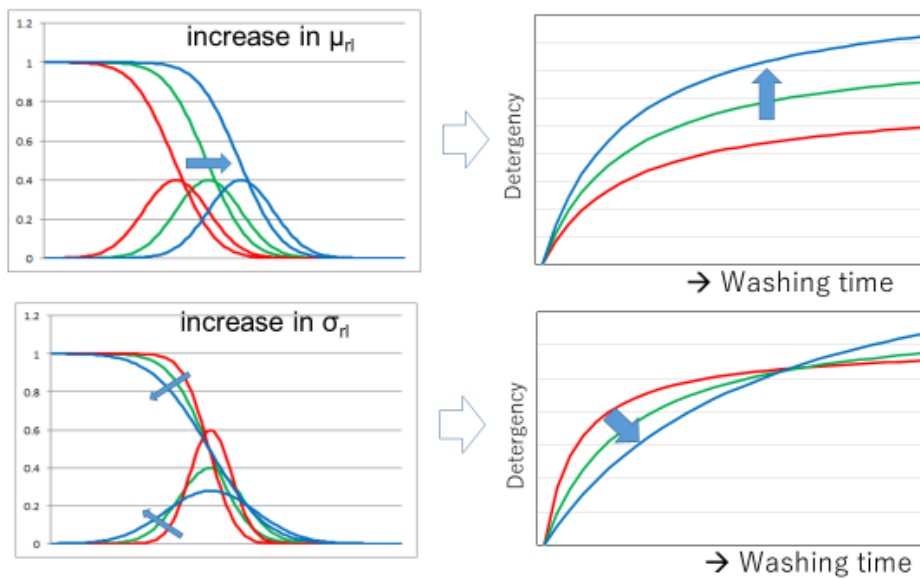


Fig. 2-3 Meaning of two parameters μ_H and σ_H in detergency distribution and time-detergency curve

3. 洗浄要素間の相互作用の判定法

μ_H が洗浄力を表す指標として利用できるならば、Fig. 2-4 は 2 つの洗浄要素の間の相互作用が相加作用、相乗作用、相殺作用のいずれの関係にあるかを判定する手法を分かりやすく視覚化した模式図である。 $\Delta\mu_H$ の実験値と計算値が一致するとき $\Delta\mu_H$ の加算則が成立すると定義できる。例えば、温度を高めたとき $\Delta\mu_H$ の変化量と攪拌速度を高めたときの $\Delta\mu_H$ の変化量の和が、温度と攪拌速度の両方を高めたときの $\Delta\mu_H$ の変化量に一致するか検討するものである。よってヘモグロビン汚れの温度/pH を変化させる洗浄条件下と温度/界面活性剤濃度を变化させる洗浄条件下では $\Delta\mu_H$ の実験値と計算値が一致し、温度/酵素量を変化させる洗浄条件下では酵素の温度依存性に $\Delta\mu_H$ が影響されると推測している。また、脂肪酸汚れの機械力/pH を変化させる洗浄条件下では $\Delta\mu_H$ の実験値と計算値が一致し、温度/pH を変化させる洗浄条件下では相乗的に汚れが落ちていくので $\Delta\mu_H$ の計算値より実験値のほうが大きくなると推測している。これから述べていく洗浄実験方法に従って洗浄実験を行い、この推測通りになるか検証していく。

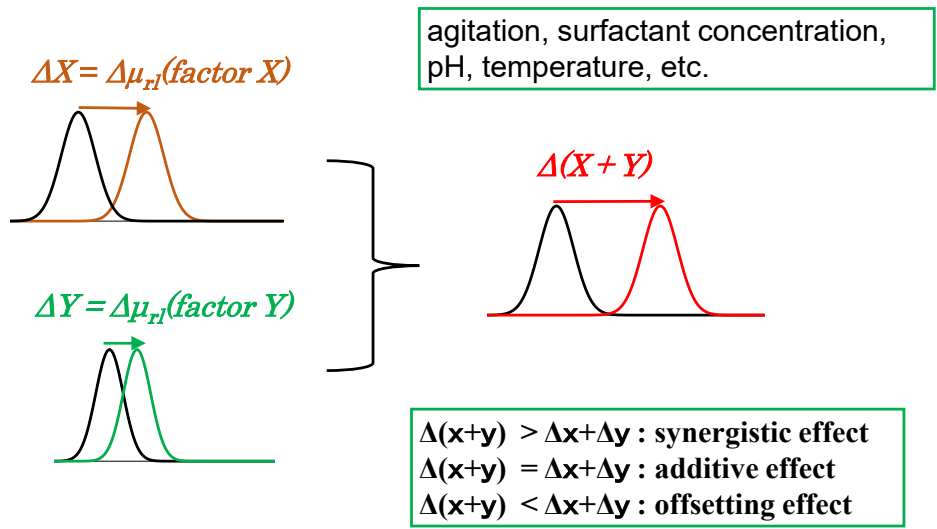


Fig. 2-4 Schematic diagram of determination of additive / synergistic / canceling action between two cleaning elements

4. 計算用 PC アプリケーション

σ_{r1} と μ_{r1} の計算は、基本的に任意の σ_{r1} と μ_{r1} の組み合わせに対して予測洗浄率を求め、その予測洗浄率と実際の洗浄率との差の二乗和を計算し、その値が最小値になる σ_{r1} と μ_{r1} の組み合わせを最適値として求めるものである。 σ_{r1} と μ_{r1} のそれぞれの計算範囲は 0.01~10.01、-5.00~+5.00 である。

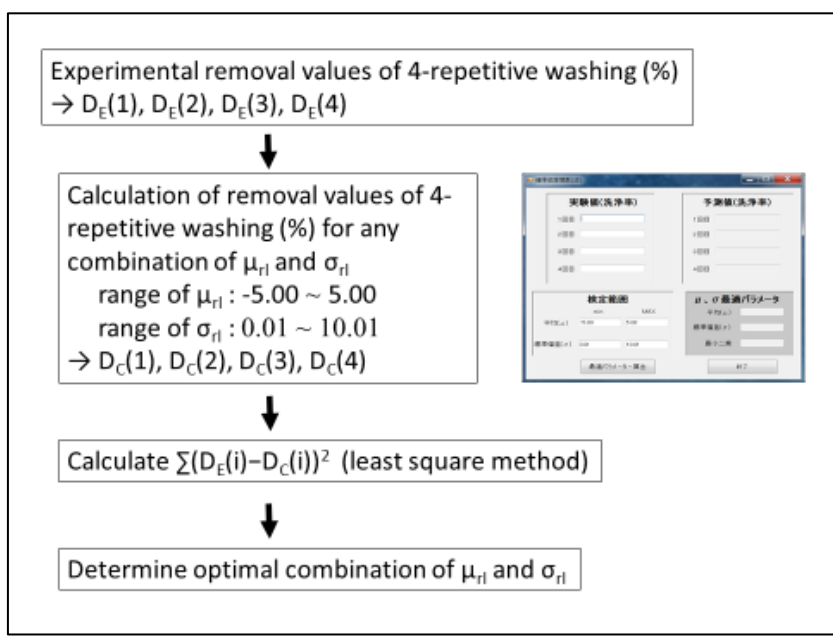


Fig. 2-5 calculation procedure for two parameters μ_{r1} and σ_{r1}

5. 文 献

- 1) Y. Ishikawa, S.Orito, M. Oya, Washing efficiency analysis based on a concept of statistical distribution. *J. Oleo Sci.*, Vol.**55**, 511-519(2006)
- 2) Y.Ishikawa, S. Orito, M. Oya, Statistical analysis of washing efficiency for solid particle soil. *J. Oleo Sci.*, Vol.**56**, 163-168(2007)
- 3) Y. Ishikawa, M. Oya, Application of statistical analysis to mixed soil detergency. *J. Oleo Sci.*, Vol.**57**, 99-105(2008)
- 4) A. Fujimoto, M. Oya, Analysis of cleaning process for several kinds of soil by probability density function method, *J. Oleo Sci.*, Vol.**66**, 1109-1120 (2017)
- 5) M. Oya, Relation between mechanism of soil removal from fabrics and a parameter derived from probability density functional method for washing force analysis, *Text. Res. J.*, Vol.**89**, 2236-2246(2019)

第3章 市販洗剤類の洗浄力評価におけるパラメーター μ_{rl} の有効性の検証

1. 緒言

筆者らのグループがこれまで取り組んできた洗浄における確率密度関数法は、一次反応式をベースとする洗浄速度論に、発がん物質による死亡リスクの算出等に用いられる確率密度関数によるリスク計算法を融合させたもので、汚れの付着力と洗浄力が正規分布に従い、その洗浄力分布の平均値と標準偏差を用いて洗浄力を表すものである。まず油性色素および酸化鉄(III)粒子をモデル汚れとして作成した汚染布の洗浄における洗浄率の予測計算値と実験値の対応から本法の適応性の可能性を求め^{1,2)}、湿式人工汚染布への適合性を検討し³⁾、更に、汚れの種類や洗浄メカニズムとパラメーター σ_{rl} の関係を求めた^{4,5)}。そして、求められる2つのパラメーターのうち σ_{rl} は洗浄メカニズムに関与し、 μ_{rl} は洗浄力を表す指標となることを示してきた。

しかし、確率密度関数法についての検討はこれまで基本的に試薬ベースの界面活性剤水溶液等を用いて検討されたものであり、複雑な組成の市販洗剤類に対する適合性については論じられてこなかった。市販洗剤にはアルカリ剤の緩衝作用の強いもの、界面活性剤の界面活性を高めたものなど種々の特徴があるか、それらの特徴が確率密度関数法での解析にどのような影響を及ぼすのかという点は興味深い。そこで本章では市販洗剤とともに、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムを洗浄剤として用い、固体粒子汚れ、油性汚れ、タンパク質汚れ、および市販の複合汚染布を用いて洗浄実験を行い、洗剤の種類による洗浄挙動の特徴を求めるとともに、確率密度関数法を応用して洗浄メカニズムの側面から各種洗剤の特徴について考察するとともに、 μ_{rl} を洗浄力指標として用いることに関する検証を行う。

2. 方法

2-1 汚染布の調製

汚染布作成のために、固体粒子汚れとして酸化鉄(III) (戸田工業 100ED) とカーボンブラック (洗濯科学協会)、水溶性タンパク質汚れとしてヘモグロビン (富士フィルム和光)、油性汚れとして油性染料のオイルレッド O (富士フィルム和光) を用いた。木綿布は炭酸ナトリウム (和光) を用いのり抜きし、風乾後に 5cm×5cm に裁断して準備した。

酸化鉄(III)汚染布作成^{2,4)}は、まず 28MHz で 20 分間の超音波で分散汚染液を調製し、5×5cm に裁断した 5 枚の木綿布を酸化鉄/蒸留水の分散液 1L 中に入れ、ターゲットメーターを用いて 3 分間汚染した。攪拌速度は 120rpm、温度は 30°C、分散液 1L 中の酸化鉄濃度は 0.4g とした。

カーボンブラック汚染布は 2-プロパノールで分散汚染液を調製して万能シェーカーで汚染した⁴⁾。まず 5g/L のカーボン汚染液を調製しホモジナイザーで 12,000rpm・4 分間の条件

で攪拌して分散させて汚染液を調製した。1 L 容量のビンに 300ml の汚染液とカーボンブラック綿布(50×50mm²)を 5 枚入れ、万能シェーカー(アズワン AS-1N、振盪幅 40mm)に固定して 300 回/min の速度で 1 分間上下振盪した。その後、布を取り出して表面のカーボンブラックを 2-プロパノールで軽くすすぎ風乾した。

ヘモグロビン汚染布は、生け花用剣山上に広げた試料布にマイクロピペットを用いてヘモグロビン溶液を滴下した後乾燥機で乾燥し、スチームオーブンで蒸熱処理を行って調製した⁶⁾。純水 100 mL にアンモニア水 0.68 mL を加えヘモグロビン 2 g を溶解してヘモグロビン溶液を調製した。木綿布 1 枚に対して調製したヘモグロビン溶液 500 μ L を滴下した後、150 °C に加熱した恒温槽に 1 分間入れて乾燥し、その後スチームオーブンレンジで 10 分間蒸熱処理を行い、一晚室温で乾燥させた。

オイルレッド O 汚染布は、剣山上に広げた試料布に、マイクロピペットによりエタノール溶液を均一になるよう滴下して作成した⁴⁾。汚染液は 0.0417% とし、1 枚当たり 500 μ L の汚染液を均一に汚染できるように滴下し、自然乾燥させたものを洗浄試験用の試料とした。

その他に複合汚れモデルとして湿式人工汚染布(洗濯科学協会)を用いた。これは、JIS K 3362(家庭用合成洗剤試験法)の洗浄試験用試料として定められているもので、油性汚れとしてオレイン酸(28.3%) トリオレイン(15.6%)、コレステロールオレート(12.2%)、流動パラフィン(2.5%)、スクワレン(2.5%)、コレステロール(1.6%)の6種のモデル油を、タンパク質汚れとしてゼラチン(7%)を、固体粒子汚れとしてカーボンブラック(0.5%)と赤黄色土(29.8%)を含んだ汚染液を水に分散して調製し、その汚染液中で木綿布を攪拌汚染して作成したもので、その洗浄挙動がエリ垢汚れの洗浄挙動に近いとされているものである。

2-2 洗浄試験

洗剤として、Table 3-1 に示す市販洗剤類 16 種、アルカリ剤 3 種、JIS 指標洗剤の計 20 種を使用した。LC1~LC4 は超濃色型液体洗剤、LD1~LD4 は従来型の液体洗剤、PD1~PD4 は粉末合成洗剤、GP はジェルボール型洗剤、PS1、PS2 は粉末石けん、LS は液体石けん、JIS は JIS K 3362 家庭用合成試験法に従って調製した JIS 指標洗剤である。また SHC は炭酸水素ナトリウム(富士フィルム和光、試薬特級)、SSC はセスキ炭酸ナトリウム(家庭洗浄用商品)、SC は炭酸ナトリウム(富士フィルム和光、試薬特級)である。市販洗剤の濃度は記載されているバルセーター型洗濯機の標準使用濃度に従って調製した。

洗浄にはターゴトメータを用い、1 条件につきそれぞれの汚染布を 5 枚投入し、攪拌速度 120rpm、30°C の条件で、1 サイクルにつき 5 分間の洗浄を行い、洗浄後に蒸留水で軽くすすぎ、風乾した。4 回繰り返し洗浄の場合には、風乾後の汚染布を再び同様の手順で洗浄した。

Table 3-1 Features of 20 kinds of washing liquid and the symbols

Symbol	Type	Concentration (g/L)	Surfactant content (%)	Surfactant concentration (g/L)	Surface Tension (mN/m)	pH
LC1	Super Concentrated Liquid	0.33	63	0.21	26.0	7.5
LC2	Super Concentrated Liquid	0.33	59	0.20	27.3	7.1
LC3	Super Concentrated Liquid	0.33	54	0.18	34.7	6.5
LC4	Super Concentrated Liquid	0.33	50	0.17	27.8	6.3
LD1	Liquid Detergent	0.83	22	0.18	30.5	7.4
LD2	Liquid Detergent	0.83	33	0.28	33.8	7.3
LD3	Liquid Detergent	0.67	35	0.23	38.0	6.4
LD4	Liquid Detergent	0.67	39	0.26	38.1	7.5
PD1	Powder Detergent	1.17	16	0.19	35.4	10.3
PD2	Powder Detergent	0.67	22	0.15	33.4	10.3
PD3	Powder Detergent	0.80	22	0.18	31.7	9.2
PD4	Powder Detergent	0.83	14	0.12	37.3	9.7
GP	laundry Gel Pod	0.54	66	0.36	29.6	7.3
PS1	Powder Soap	1.20	60	0.72	30.0	10.5
PS2	Powder Soap	1.00	99	0.99	25.2	9.8
LS	Liquid Soap	1.50	35	0.36	27.6	9.0
SHC	Sodium Hydrogen Carbonate	10.0			72.9	8.7
SSC	Sodium SesquiCarbonate	0.50			72.7	9.5
SC	Sodium Carbonate	0.25			72.5	10.6
JIS	JIS standard detergent	1.33	15	0.20	35.8	10.1
	Water (Ion-exchanged water)				72.9	6.4

洗浄率はいずれの汚染布も表面反射率から求めた。デジタル測色色差計 ZE-2000（日本電色工業株式会社）を用いて洗浄試験前後の汚染布の表面反射率(R)を測定し、Kubelka-Munk 式（1 式）から K/S 値を算出し、2 式に従って洗浄率 D(%)を求めた。

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

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

ここでの 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/S_o は原白布の K/S 値である。

その後、5 分間、10 分間、15 分間、20 分間洗浄した場合の洗浄率を第 2 章で説明した PC アプリケーションに入力して σ_{rl} と μ_{rl} を求めた。

3. 結果及び考察

3-1 各種洗剤類の洗浄挙動の特色

超濃縮液体洗剤 (LC3)、従来型液体洗剤 (LD2)、粉末石けん (PS2)、セスキ炭酸ナトリウム (SSC)、JIS 指標洗剤 (JIS) の 5 種の洗剤類を用い、酸化鉄 (III)、カーボンブラック、ヘモグロビン、オイルレッド O、湿式人工汚染布に対する 5 分間×4 回の繰り返し洗浄試験を行い、その洗浄率-時間曲線を求めた結果を Fig. 3-1 に示す。いずれも洗浄時間経過と共に

に洗浄率が高まる傾向を示した。汚れの種類によって洗剤類の洗浄率の優劣の順位が変わっているが、この図だけでは特徴の詳細について把握し難い。

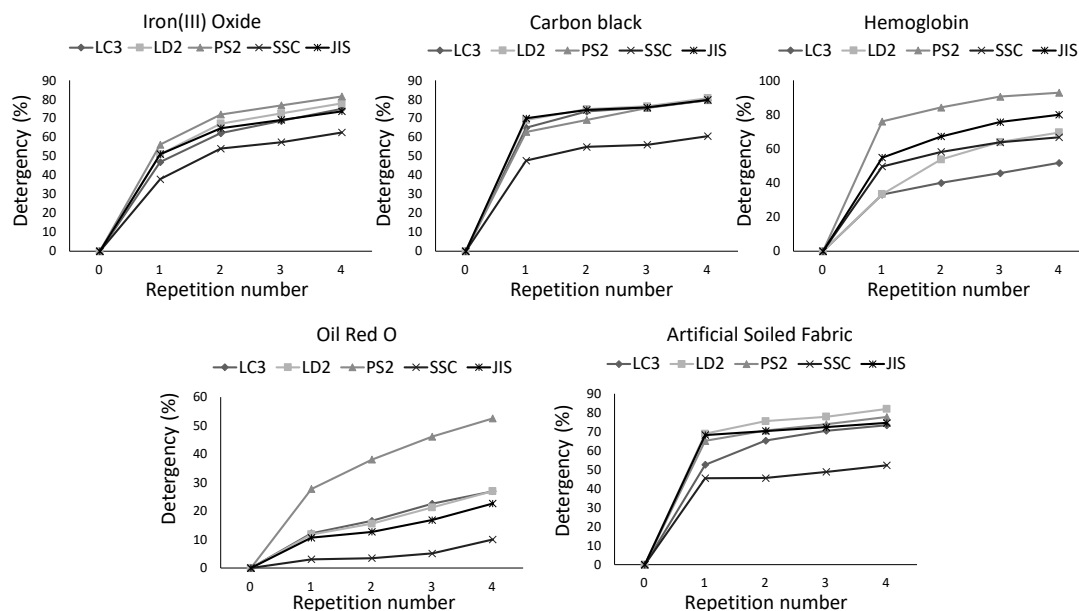


Fig. 3-1 Effect of washing repetition number on detergency of 5 kinds of soiled fabric using 5 kinds of washing liquid.

そこで確率密度関数法で2つのパラメーター σ_H と μ_H を計算したところ、Table 3-2の結果を得た。酸化鉄(III)は σ_H が0.63~0.84の範囲にあり、比較的ばらつきが小さい。そして、粉末石けんの洗浄力が高く、セスキ炭酸ソーダの洗浄力が低い傾向が認められた。既報⁵⁾で σ_H の値と洗浄メカニズムの関係について検討し、固体汚れの脱離による除去の場合、 σ_H の値が0.01~0.6の間にあるとされたが、今回はそれをやや上回る値となった。これは洗浄時間が経過した場合に洗浄率が高まる割合が大きいことを意味する。過去に作成された汚染布に比して、時間と共にやや分散性が高まる汚染布が作成された可能性がある。或いは過去の研究は界面活性剤として主として硫酸ドデシルナトリウム(SDS)が用いられ、pH調整は塩酸と水酸化ナトリウムを用いて行われたが、実用系の界面活性剤や緩衝能のあるアルカリ剤等を用いた場合は分散性が向上するなどの可能性も考えられる。このように、若干の相違点はあるが、 σ_H には従来の研究で得られた値とそれほど大きな差はないと判断できる。

カーボンブラックの σ_H は0.26~0.47の範囲にあり、この場合はややばらつきがあるが、固体粒子汚れの脱離除去メカニズムの範囲に収まった。洗浄力に関してはセスキ炭酸ソーダが他に比して著しく低い、液体洗剤やJIS標準洗剤の洗浄力が比較的高い特色がみられた。

Table 3-2 Two parameters calculated by probability density functional method

	Fe ₂ O ₃		Carbon black		Hemoglobin		Oil Red		Art. Soiled Fab.	
	μ_{rl}	σ_{rl}	μ_{rl}	σ_{rl}	μ_{rl}	σ_{rl}	μ_{rl}	σ_{rl}	μ_{rl}	σ_{rl}
LC3	-0.11	0.84	0.41	0.41	-0.53	0.52	-1.61	0.85	0.14	0.49
LD2	0.00	0.81	0.51	0.31	0.31	0.44	-1.75	0.95	0.51	0.38
PS2	0.21	0.79	0.33	0.47	0.83	0.71	-0.81	0.84	0.39	0.34
SSC	-0.34	0.68	-0.06	0.30	-0.02	0.45	-5.00	(2.30)	-0.15	0.16
JIS	0.04	0.63	0.53	0.26	0.13	0.78	-1.74	0.80	0.47	0.24

ヘモグロビン汚染布の場合は σ_{rl} が 0.44~0.78 の範囲にあり、ややばらつきはあるが洗浄メカニズムに差があるとはいえない範囲に収まっている。水溶性汚れの溶解による洗浄メカニズムは σ_{rl} が 0.30~1.4 の範囲とされ、それに矛盾しない結果となった。洗浄力に関しては JIS 指標洗剤 (JIS) と粉末石けん (PS2) が優れており、超濃縮液体洗剤 (LC3) は洗浄力が低くなっている。

オイルレッドOの σ_{rl} に関しては、セスキ炭酸ソーダの値が他と比較して大きい、その際の μ_{rl} は -5.00 と計算範囲の下限値になっている。これは洗浄率が低すぎるために信頼できる値が計算できなかったことを意味する。その他の洗剤類では σ_{rl} が 0.80~0.95 の比較的狭い範囲内に納まっている。可溶化による洗浄メカニズムは 1.0~2.0 とされているが、その範囲よりもやや小さい。実用系の洗剤類は界面活性剤濃度が比較的低いため、可溶化のメカニズムに機械的摩擦等による脱離メカニズムも比較的大きく寄与しているものと推察される。

湿式人工汚染布の σ_{rl} は 0.16~0.49 の範囲となり、ほぼ機械力が大きく影響する固体汚れの脱離による洗浄メカニズムが支配的であることを示唆している。特にセスキ炭酸ナトリウムの値が低くなっているが、これは時間経過に伴う洗浄率の増大がほとんど見込めないことを意味する。洗浄力の点では従来型液体洗剤や JIS 指標洗剤が高く、セスキ炭酸ソーダは低い値となった。

3-2 市販洗剤による各種汚れの洗浄性

20 種の洗剤類に対して、5 分間×1 回の洗浄試験を行って得た結果を、確率密度関数法によって μ_{rl} 値に変換した (Table 3-3)。その際に σ_{rl} は、酸化鉄 (III) : 0.75、カーボンブラック : 0.35、ヘモグロビン : 0.60、オイルレッド O : 0.86、湿式人工汚染布 : 0.32 と固定した。

酸化鉄 (III) を汚れとして用いた場合、ジェルボール (GP) で他の洗剤よりも洗浄率が高くなった。また、炭酸水素ナトリウム (SHC)、セスキ炭酸ナトリウム (SSC)、炭酸ナトリウム (SC) 等の炭酸塩が低い値を示し、液体洗剤の LD4 も低い結果となった。固体粒子汚れの洗浄性は、汚れの表面電位が影響するのでアルカリ剤の効果も期待されたが、界面活性剤抜き組成ではあまり洗浄性は期待できないという結果が得られた。

カーボンブラックを汚れとして用いた場合には、アルカリ剤以外の洗剤では洗浄性に大

きな違いは見られなかったが、3種のアルカリ剤は明らかに他の洗剤類と比して洗浄性が劣っていることが分かった。疎水性固体粒子汚れに対しては界面活性剤が必要であるということが確認できた。

Table 3-3 μ_{r1} for 5 types of stains by 20 types of detergents calculated by fixing σ_{r1}

	Iron(III) Oxide $\mu_{r1}(0.75)$	Carbon Black $\mu_{r1}(0.35)$	Hemoglobin $\mu_{r1}(0.60)$	Oil Red O $\mu_{r1}(0.86)$	Mixed Soil $\mu_{r1}(0.32)$
LC1	+0.05	+0.53	+0.23	-1.00	+0.12
LC2	-0.01	+0.45	-0.09	-0.72	+0.15
LC3	-0.18	+0.52	-0.23	-1.18	+0.12
LC4	-0.18	+0.42	+0.42	-0.72	+0.16
LD1	+0.02	+0.49	+1.19	-1.03	+0.12
LD2	+0.02	+0.43	+1.38	-0.76	+0.40
LD3	-0.33	+0.35	+0.19	-1.15	+0.16
LD4	-0.51	+0.10	+0.88	-0.82	+0.39
PD1	-0.12	+0.36	+1.13	-0.80	+0.56
PD2	-0.04	+0.24	+1.39	-0.83	+0.71
PD3	-0.07	+0.47	+1.42	-0.90	+0.40
PD4	+0.09	+0.32	+0.82	-1.06	+0.92
GP	+0.20	+0.69	+1.83	-0.57	+0.49
PS1	+0.02	+0.44	+1.84	-0.72	+0.34
PS2	+0.06	+0.40	+1.30	-0.38	+0.13
LS	+0.01	+0.24	-0.32	-0.96	-0.04
SHC	-0.67	-0.15	+1.04	-1.62	-0.07
SSC	-0.39	-0.24	+0.55	-1.73	+0.14
SC	-0.61	-0.28	+1.70	-1.48	+0.52
JIS	-0.15	+0.26	+0.41	-1.14	+0.30

ヘモグロビンの洗浄では粉末石けん、JIS 指標洗剤の洗浄率が比較的高く、超濃縮型液体洗剤の洗浄力が低い傾向が見られた。また、酸化鉄 (III) やカーボンブラックとは異なり、アルカリ剤でも他の洗剤と同等の洗浄力が得られた。この要因としては、ヘモグロビンの除去には主に液性が主要な影響因子になると考えられ、そのため液性が中性である超濃縮型液体洗剤で洗浄率が低くなったと思われる。

油性染料であるスダンIVの洗浄では粉末石けん PS2 やジェルボール GP の洗浄力が高く、3種のアルカリ剤が他の洗剤類に比べて低い洗浄性を示した。

湿式人工汚染布の洗浄においては、粉末型の合成洗剤や炭酸ナトリウム (SC) で洗浄率が高くなる傾向が見られ、炭酸水素ナトリウムや液体石けんで洗浄率が低くなった。既報¹⁸⁾では、脂肪酸汚れ、トリグリセリド汚れ、炭化水素汚れの3種の油汚れと湿式人工汚染布を用い、各種洗剤液を用いて洗浄試験を行い、その結果、アルカリ剤の影響と硬度の影響の観点から湿式人工汚染布の洗浄性は脂肪酸汚れの洗浄挙動に近いことを示した。今回は硬度の影響については実験していないが、アルカリ剤の影響が大きい傾向はみられたので、やは

り脂肪酸汚れの洗浄性に左右されたのであろうと推測される。

以上のように個別の洗剤類の特色についてはある程度の傾向は読み取れるが、全体的な傾向は把握し難い。そこで、洗浄液の pH、界面活性剤濃度と表面張力と μ_{rl} との相関性を計算したところ、興味深い結果が得られた (Table 3-4)。pH に関してはヘモグロビン汚染布と湿式人工汚染布の洗浄結果において μ_{rl} との間に正の相関性が得られたが、相関係数はそれほど大きくはなかった。逆にカーボンブラックに関しては負の相関性が得られたが、これは pH が比較的低い高濃縮型液体洗剤の洗浄性が高かったことなどが影響していると考えられる。また、界面活性剤濃度や表面張力に関しては、酸化鉄 (III) 汚染布、カーボンブラック汚染布、およびオイルレッド O 汚染布の洗浄性が比較的強い相関性を示した。

Table 3-4 Correlation coefficient between μ_{rl} calculated by fixing σ_{rl} and the characteristic value of detergent solution.

	pH	Surf. conc. (g/L)	Surf. Tension (mN/m)
Iron(III) Oxide $\mu_{rl}(0.75)$	-0.08	+0.49	-0.81
carbon black $\mu_{rl}(0.35)$	-0.45	+0.43	-0.90
hemoglobin $\mu_{rl}(0.60)$	+0.48	+0.23	+0.15
SudanIV $\mu_{rl}(0.86)$	-0.17	+0.70	-0.86
Mixed Soil $\mu_{rl}(0.32)$	+0.46	-0.12	-0.05

3-3 確率密度関数法の適用性の評価

上記のように、確率密度関数法を用いて洗浄結果を解析することにより pH や界面活性剤濃度と洗浄力との関係性を相関係数等で表すことが可能となった。実際の洗浄メカニズムから、水溶性ヘモグロビン汚れは pH が高くなると洗浄性が上昇し、油性汚れや粒子汚れは界面活性剤濃度が上昇すれば洗浄性が上昇する。cmc を超えない前提であるため、界面活性剤濃度が高くなると表面張力が低下し洗浄性が上昇する。相関係数も、これを示す形となった。洗浄率でも pH や界面活性剤濃度などとの間の相関性を計算することはできるが、洗浄率は洗浄力とは非線形であるため相関係数の扱いが困難になる。pH や界面活性剤濃度等も線形プロットが適切なのか否かが不明なので、洗浄力に関しては線形処理ができる指標であることが望まれる。その意味で、本論文で得られた成果は評価できる。

一方、今回は4回繰り返し洗浄試験と20種の洗剤の比較試験を別ロットの汚染布を用いたので、両者に共通する洗剤類について得られた結果は実験と確率密度関数法による解析法の再現性を評価するのに用いることができる。Fig. 3-1、Table 3-2の洗浄率を σ_{rl} を固定して再計算すると Table 3-5の結果を得た。ここから読み取ることでできる洗浄力の優劣の順位は下記のように整理できる。

<4回繰り返し洗浄>

酸化鉄 (III)	SSC < LC3 = JIS = LD2 < PS2
カーボン B	SSC ≪ PS2 = LC3 = LD2 = JIS
ヘモグロビン	LC3 < LD2 < SSC < JIS < PS2
オイルレッド O	SSC ≪ JIS = LC3 = LD2 < PS2
湿式人工汚染布	SSC ≪ LC3 < JIS = PS2 < LD2

Table 3-5 Values of μ_{ri} obtained by recalculating the results of four repetitive washing tests with fixing σ_{ri} .

	Iron (III) Oxide $\mu_{ri}(0.75)$	Carbon Black $\mu_{ri}(0.35)$	Hemoglobin $\mu_{ri}(0.60)$	OilRed O $\mu_{ri}(0.86)$	Mixed Soil $\mu_{ri}(0.32)$
LC3	-0.07	+0.44	-0.59	-1.62	+0.21
LD2	+0.07	+0.50	-0.23	-1.65	+0.54
PS2	+0.22	+0.38	+0.84	-0.83	+0.40
SSC	-0.38	-0.09	-0.10	-2.53	-0.30
JIS	-0.01	+0.49	+0.20	-1.81	+0.39

一方、20種の洗剤類の比較実験の中の関連データから読み取ることのできる傾向は下記のようになる。

<20種の洗剤類の洗浄力試験>

酸化鉄 (III)	SSC < LC3 = JIS < LD2 = PS2
カーボン B	SSC ≪ JIS < PS2 = LD2 = LC3
ヘモグロビン	LC3 ≪ JIS = SSC < PS2 = LD2
オイルレッド O	SSC < LC3 = JIS < LD2 < PS2
湿式人工汚染布	LC3 = PS2 = SSC < JIS = LD2

20種の洗剤類の比較実験は5分間の洗浄1回の洗浄率をもととしているので、信頼性は4回繰り返し実験で得られたデータの方が上回る。また異なるロットの汚染布を用いているので、洗浄率のレベルにも差が生じやすい。例えばヘモグロビン汚染布では、20種の比較試験で得られた μ_{ri} が4回の繰り返し試験で得られた μ_{ri} よりもかなり高くなっている。これは、熱変性の度合いによって洗浄率のレベルが大きく変化し、20種の比較試験の時に用いたヘモグロビン汚染布は熱変性の度合いが小さかったことが主要因であると考えられる。

そして、両者のヘモグロビン汚れの洗浄結果を比較すると、JIS標準洗剤や液体洗剤PS2の順位が変動しているが、超濃縮液体洗剤LC3の洗浄性が低く、粉末石けんPS2の洗浄性が高い点等は共通している。Table 3-4ではヘモグロビンの洗浄性に関して界面活性剤の濃

度との相関性は低くなっているが、変性度合いが高いと推定される4回繰り返し洗浄で、使用時の界面活性剤濃度が比較的高い液体洗剤 LD2 の洗浄性が低下していることより、変性度合いが低い場合は界面活性剤が有効に作用するが、変性度合いが高まると効果が低下するという状況も推察される。

また、湿式人工汚染布の洗浄結果で特徴的なのがセスキ炭酸ソーダ（SSC）であり、20種の洗剤比較時に比べて4回繰り返し洗浄時の洗浄力が非常に劣っている。Table 3-2より、湿式人工汚染布の洗浄で得られるセスキ炭酸ソーダの σ_{H1} が他よりも著しく小さな値となっている。これは初回の洗浄である程度の汚れが除去された後、2回目以降は除去性がほとんど増大していないことを意味する。 σ_{H1} を固定して洗浄性を評価すると、2回目以降の除去性の伸びない部分も含めて計算されるが、20種の洗剤比較試験では初回の5分の洗浄結果をもとに、その後の洗浄性の伸びは他の洗剤類と同様という前提で洗浄力が求められることになる。そのため、セスキ炭酸ソーダの洗浄力が高めに評価されたものと考えられる。

以上のように細かな点で注意すべき点はあるが、全体的には4回繰り返し洗浄の試験結果と20種の洗剤類の洗浄力比較試験の結果からは同様の傾向が認められ、再現性についても大きな問題は無いものと考えられる。確率密度関数法は各種洗剤類の洗浄特性を把握するのに役立つツールになり得ると期待される。

4. 結 言

これまで界面活性剤として SDS 試薬を用い、水酸化ナトリウム等で pH を調整した洗浄液を用いた実験データを元に確率密度関数法を洗浄力解析に利用可能であることを示してきたが、本章では市販洗剤やアルカリ剤の洗浄性に対する確率密度関数法の適応性について検討した。

その結果、酸化鉄（III）の洗浄において σ_{H1} が試薬系よりやや大きくなった点や、アルカリ剤による湿式人工汚染布の洗浄における σ_{H1} が他の洗剤類による洗浄の σ_{H1} よりも小さくなる点などの特徴も見出されたが、基本的には確率密度関数法のパラメーター μ_{H1} を用いることにより線形軸上で市販洗剤の洗浄力を評価することが可能であった。そして、酸化鉄（III）、カーボンブラックおよびオイルレッド O は界面活性剤濃度や表面張力と大きく関連し、ヘモグロビン汚れと湿式人工汚染布は pH との関連が強いことが数値的に確認できた。

このように、市販洗剤類に対しても確率密度法を利用した洗浄率の解析で、洗浄挙動等を理解する上で有用な情報が得られることが分かった。

5. 文 献

- 1) Y. Ishikawa, S. Orito, M. Oya, Washing efficiency analysis based on a concept of statistical distribution. *J. Oleo Sci.*, Vol.55, 511-519(2006)
- 2) Y. Ishikawa, S. Orito, M. Oya, Statistical analysis of washing efficiency for solid particle soil. *J. Oleo Sci.*, Vol.56, 163-168 (2007)

- 3) Y. Ishikawa, M. Oya, Application of statistical analysis to mixed soil detergency. *J. Oleo Sci.*, Vol.**57**, 99-105(2008)
- 4) A. Fujimoto, M. Oya, Analysis of cleaning process for several kinds of soil by probability density function method, *J. Oleo Sci.*, Vol.**66**, 1109-1120 (2017)
- 5) M. Oya, Relation between mechanism of soil removal from fabrics and a parameter derived from probability density functional method for washing force analysis, *Text. Res. J.*, Vol.**89**, 2236-2246(2019)
- 6) R. Kurono, N. Nishio, M. Oya; Derivation of Quantitative Removal Efficiency of Protein Stain from K/S Value of Washing Test Fabric Soiled with Hemoglobin, *Journal of Oleo Science*, Vol. **62**(4), 23-229 (2013)

第4章 ヘモグロビン汚れの洗浄における洗浄因子間の相互作用

1. 緒言

医療現場では医療機器や手術用衣類等に付着する血液汚れの洗浄が衛生面から重要である。そこで医療関係では実用レベルでの研究が多く行われてきた。例えば、特殊切開器具、鉗子、内視鏡類など医療関連器具類の洗浄に関して自動洗浄をマニュアル洗浄の効果と比較した研究¹⁻⁴⁾、医療器具やその素材の洗浄に対する洗浄剤や消毒剤の効果の研究⁵⁻⁷⁾、ATPテストやその他の実用的な洗浄性評価方法に関する研究⁸⁻¹³⁾、ほかモニタリングの重要性を示す研究¹⁴⁻¹⁶⁾などがみられる。

より基礎的な研究としては血液タンパクであるアルブミンやヘモグロビンに着目した研究が多い。たとえば血液タンパクと界面活性剤との相互作用に着目した、界面活性剤と汚れの対象である血液中に含まれているアルブミン、ヘモグロビンとの相互作用に関する研究¹⁷⁻¹⁹⁾がある。

一方、洗浄現象に関する速度論的研究は第1章で説明した通りであるが、タンパク質の洗浄での速度論的研究は、主に食品工業分野の洗浄に関連するものが多い。例えば、金属粒子に乳清タンパク質を付着させて試料を作製し、pHによる洗浄性を洗浄時間変化として求め、洗浄初期を一次反応に当てはめて速度定数を求め、タンパク質層内への浸透・膨潤作用から考察した研究²⁰⁾、水晶振動子微量天秤装置を使用してゼラチンの吸着量の時間的変化を記録し、洗浄の初期勾配から洗浄力を判定した研究²¹⁾、ステンレス鋼球に付着したタンパク質の洗浄性に対するプロテアーゼの影響を初期脱離率から議論した研究²³⁾、他に外部電界が酵素によるタンパク質の除去に及ぼす影響について初期速度と一定時間後の洗浄率から評価した研究²⁴⁾等がみられる。このように、タンパク質の洗浄に関する速度論的研究は、基本的に洗浄初期の勾配を指標とするものが多いが、初期の勾配のみを論じる速度論には多くの課題がある。

そこで本章では血液タンパクの主成分の一つであるヘモグロビンをモデル汚れとして用い、比較的均一な洗浄性を得られやすい布基質に付着させた試料を用いて洗浄試験を行い、確率密度関数法により pH、温度、界面活性剤濃度等の影響について検討した。特に pH と温度、界面活性剤濃度と温度という異なる洗浄条件下の効果に関して、相加効果が成立するかどうかについて考察した。更に、酵素と温度の影響に関して相乗作用や相殺作用が成立するかという点についても検討した。

2. 方法

2-1 試料

汚染布作製に用いたのは、綿金巾(洗濯科学協会)、汚染液にはヘモグロビン(牛血由来、和光純薬)を使用した。洗浄液の pH 調整には水酸化ナトリウム(和光純薬、特級)を用い、界面活性剤として SDS(和光純薬、試薬)、プロテアーゼとしてはサビナーゼ(ノボザイム)

を用いた。

2-2 汚染布の作成

綿布約 250 g を 0.5 % の炭酸ナトリウム水溶液 2 L に入れ、60～70 °C で糊抜きを行った後、蒸留水ですすいだものを脱水・風乾し、これを 5×5 cm² にカットする。ヘモグロビン 2 g を 0.1 N アンモニア水溶液 100 mL に溶解させたものを汚染液とし、綿布 1 枚あたり 400 μL ずつ滴下した。

汚染液を浸透させた後、直ちに乾燥機 DRD 320A (TOYO ENGINEERING) 中で 150 °C、2 min の乾熱処理を行う。その後、水蒸気発生機能付きのオーブンレンジ (SHARP, HEALSIO AX- 2000) を用いて 8 min の蒸熱処理を行い、さらにインキュベーター内 (20 °C) で 1 日保存したものを試験に供した。

2-3 洗浄試験

洗浄試験には Terg-O-Tometer (大栄科学, TM-4) を用いた。洗浄条件は洗浄液 1 L, 攪拌回転数 80 rpm, 洗浄時間は 1 単位 5 min とした。反射洗浄率 (D %) は、デジタル測色色差計 (ZE-2000, 日本電色工業) を用いて測定した反射率から計算した。表面反射率の測定は同系色の汚染布を 5 枚重ねて測定した。表裏 1 ヶ所 (Φ 3 cm) の表面反射率 (Y 値) を測定した平均値を R 値として Kubelka-Munk 式 (1 式) で K/S 値を求め、2 式により洗浄率を算出した。

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

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

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

なお、本法により作成した汚染布の K/S 洗浄率は、0.1 N NaOH 水溶液で抽出した後 Lowry 法で求めた洗浄率と一致することが確認されている^{25,26)}。

3. 結果及び考察

3-1 pH と温度を変えた場合の洗浄率

洗浄温度 30°C、40°C、50°C、60°C のそれぞれの条件下で、pH を 6、9、10、11 の 4 段階に変化させて得られた洗浄率の変化曲線を Fig. 4-1 に示す。いずれの温度条件でも洗浄時間と共に連続的に洗浄率が高まり、温度を高める、或いは pH を高めると洗浄率が上昇する傾向が認められた。

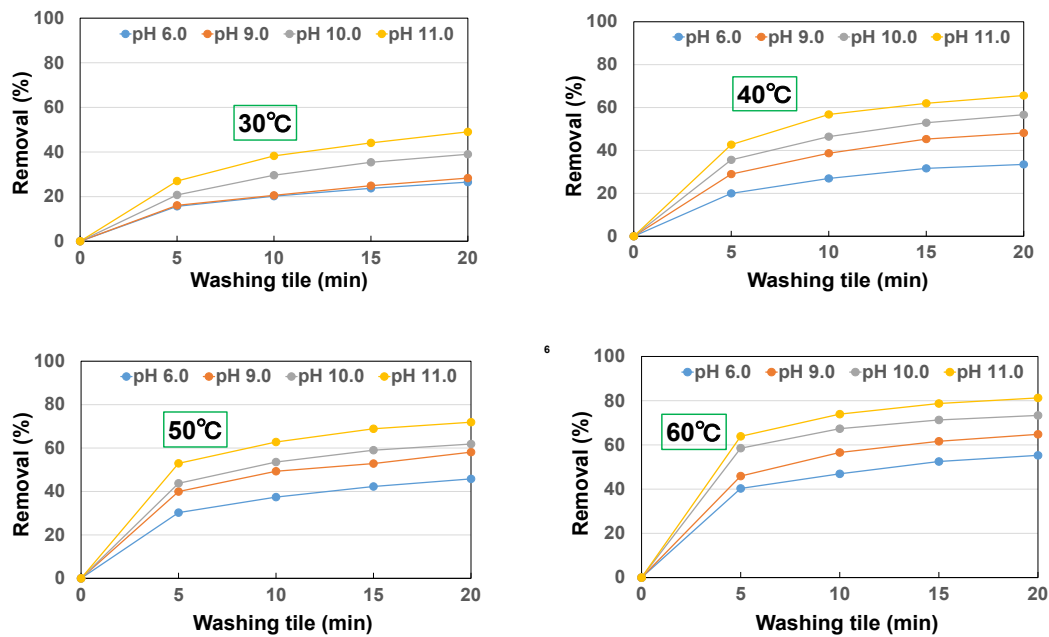


Fig. 4-1 Time-dependent curve of cleaning efficiency of hemoglobin soil when pH and temperature are changed.

続いて洗浄試験結果を確率密度関数法で解析した結果、Table 4-1 に示す σ_{rl} と μ_{rl} が求められた。 σ_{rl} は 0.39~0.66 の範囲の値が得られたが、 σ_{rl} は基本的に洗浄メカニズムに関係し、固体粒子汚れの脱離、基質との科学的結合力を有する水溶性汚れの溶解、界面活性剤水溶液による油性汚れの可溶化による除去、界面活性剤水溶液による油性汚れの乳化による除去と、除去メカニズムが変化すると σ_{rl} の値は大きくなっていくが、今回の計算結果は水溶性汚れの溶解脱離の範囲にあると考えられる。

Table 4-1 Calculation results of σ_{rl} and μ_{rl} in hemoglobin washing with varying temperature and pH

°C	pH	σ_{rl}	μ_{rl}	°C	pH	σ_{rl}	μ_{rl}
30	6.0	0.44	-1.12	50	6.0	0.44	-0.58
	9.0	0.50	-1.14		9.0	0.47	-0.29
	10.0	0.66	-0.98		10.0	0.49	-0.18
	11.0	0.70	-0.75		11.0	0.53	0.07
40	6.0	0.49	-0.94	60	6.0	0.39	-0.28
	9.0	0.58	-0.64		9.0	0.51	-0.12
	10.0	0.59	-0.43		10.0	0.41	0.23
	11.0	0.65	-0.21		11.0	0.53	0.40

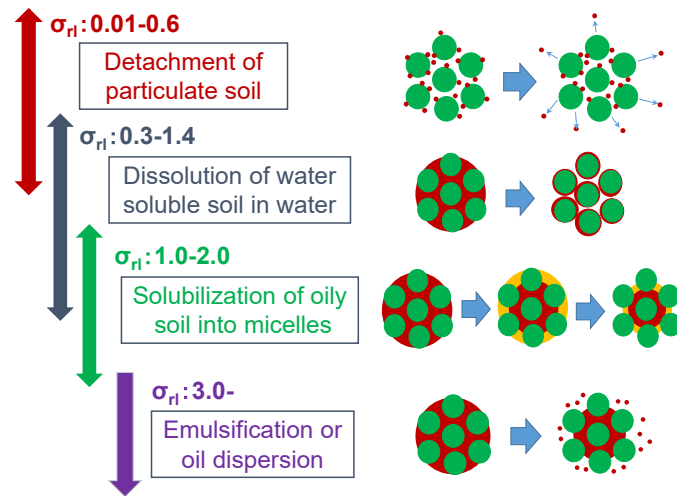


Fig. 4-2 Relation between value of σ_{n1} and the cleaning mechanism

計算された σ_{n1} には若干ばらつきがあるが、pH が高まると σ_{n1} がやや増大する傾向が認められた。ヘモグロビン汚れは基本的に溶解により除去されるが、pH が低いときには固体汚れが削りとれて除去される要素が入り、pH が高まると純粋な溶解作用が主体になると考えられる。なお、 σ_{n1} を平均値の 5.2 で一定にして μ_{n1} を計算した時にも、特に大きな違いは見られなかった。

μ_{n1} は、汚れの付着力の分布を $\sigma=1$ の正規分布と仮定したスケール上に描写されるが、汚れの付着力分布は基本的には対数プロット、つまり一般の速度定数を k とすると $\ln k$ のスケールに対応すると考えられる。そこで温度の影響 $1/T$ を横軸スケールにとってプロットすると、ほぼ直線的な関係式が得られた (Fig. 4-3)。よって、 μ_{n1} は熱力学的に意味のあるパラメーターとして採用できる可能性が見出された。

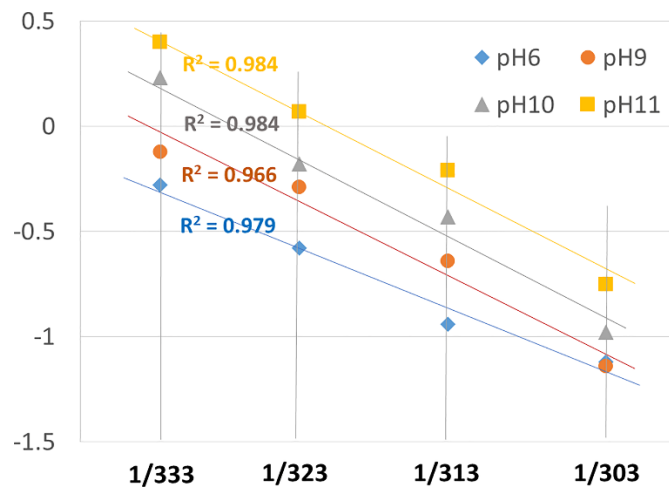


Fig. 4-3 The relationship between μ_{n1} and $1/T$ obtained from the washing test with respect to various pH and temperature levels.

3-2 pH 効果と温度効果の加算則の検証

pH 上昇と温度上昇は本研究の範囲内では基本的に洗浄率を高める効果を有する。ここに pH 上昇による効果を $\Delta D_{(pH)}$ 、温度上昇による効果を $\Delta D_{(TMP)}$ 、pH と温度の両方を高めた効果を $\Delta D_{(pH+TMP)}$ とすると、以下の関係で表せる。

$$\text{相加作用} : D_{(pH+TMP)} = \Delta D_{(pH)} + \Delta D_{(TMP)}$$

$$\text{相乗作用} : D_{(pH+TMP)} > \Delta D_{(pH)} + \Delta D_{(TMP)}$$

$$\text{相殺作用} : D_{(pH+TMP)} < \Delta D_{(pH)} + \Delta D_{(TMP)}$$

そこで、pH と温度を変化させた 9 つの条件について相加作用が成立するか否かを検討した結果、Fig. 4-4 の結果を得た。条件 pH6→pH9、40°C→50°C、pH9→pH10、30°C→40°C、それと pH10→pH11 では 30°C→40°C と 40°C→50°C の 2 つの温度変化条件ではきれいな相加作用が認められた。また pH6→pH9、50°C→60°C と pH9→pH10、40°C→50°C、pH10→pH11、50°C→60°C でも比較的きれいな相加作用が認められた。

pH6→pH9、30°C→40°C と pH9→pH10、50°C→60°C の 2 つのケースで計算値が実測値を下回る結果が結果となったが、前者では該当部分での pH のみを変化させたときの増加分が非常に少なく、後者では pH 効果と温度効果の両方が少なめになっており、計算値が小さくなったと考えられる。

いずれにしても、基本的にはヘモグロビンの溶解作用における pH 効果と温度効果の間に加算則が認められる可能性が高い。相加作用で説明できることが分かった。

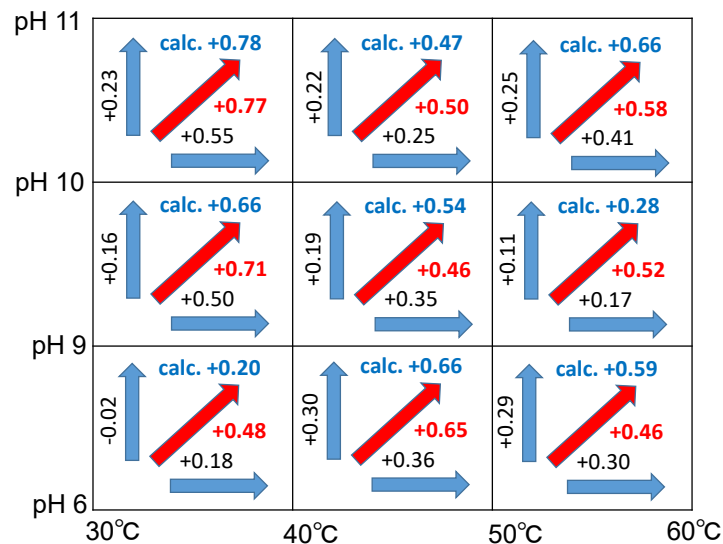


Fig. 4-4 Determination of additive effect between the pH increase and temperature increase in hemoglobin cleaning: The increase in μ_{rl} due to an increase in pH is expressed as a vertical value, and the increase in μ_r due to an increase in temperature is expressed as a horizontal value. In addition, the increase in μ_{rl} due to an increase in the pH and temperature is expressed as a diagonal arrow. Moreover, additivity is confirmed if the calculated value

(vertical value + horizontal value) is significantly close to the corresponding experimental value (value of red diagonal arrow).

3-3 界面活性剤濃度と温度の影響

界面活性剤として SDS を用い、界面活性剤濃度を 0%、1.5%、3.0%、5.0%の 4 段階に、温度を 20°C、35°C、50°C、65°Cの 4 段階に変化させた場合の洗浄率-時間曲線を Fig. 4-5 に示す。なお、pH と温度の影響についての実験時とは異なるロットの汚染布を用いたので、洗浄率の絶対値を先の Fig. 4-1 と比較することはできない。

界面活性剤濃度が 0%→0.15%→0.30%と高まると洗浄率が增大するが、0.30%と 0.50%ではあまり大きな変化は認められなかった。SDS の cmc は 0.25%程度であるので、cmc 以上になると界面活性剤の除去性に大きな差は見られなくなると考えられる。

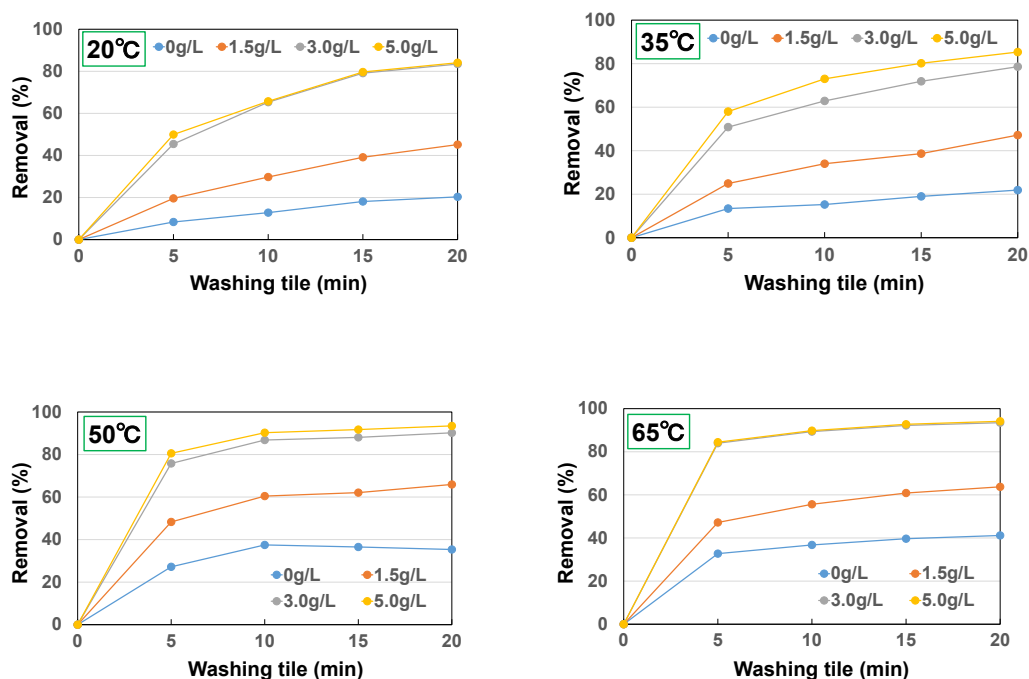


Fig. 4-5 Time-dependent removal curves of hemoglobin soil obtained with respect to various temperature and SDS concentration levels: Soiled fabrics were washed using a tergotometer (80 rpm).

この結果を確率密度関数法で計算すると、Table 4-2 の結果を得た。pH の影響を求めた時よりも温度変化の幅を大きくしており、20°Cから実験を行ったが、20°Cでは σ がかなり大きくなることが分かった。水による溶解だけではなく界面活性剤による可溶化の効果が大きく働いたものと考えられる。35°C以上の場合、界面活性剤濃度が高まると、 σ がやや大きくなる傾向が認められ、界面活性剤が溶解作用に寄与しているものと考えられる。

Table 4-2 Calculated values of σ_{rl} and μ_{rl} obtained from cleaning test of the hemoglobin-soiled cloth with respect to various temperature and SDS concentration levels.

°C	g/L	σ_{rl}	μ_{rl}	T	g/L	σ_{rl}	μ_{rl}
20	0	0.88	-1.87	50	0	0.24	-0.57
	1.5	1.16	-1.35		1.5	0.45	-0.03
	3.0	1.80	-0.25		3.0	0.58	0.83
	5.0	1.38	-0.05		5.0	0.63	1.03
35	0	0.39	-1.24	65	0	0.24	-0.47
	1.5	0.73	-0.88		1.5	0.44	-0.09
	3.0	0.84	-0.01		3.0	0.47	1.09
	5.0	0.93	0.26		5.0	0.49	1.12

また $1/T$ に対してプロットすると、Fig. 4-6 の結果を得た。今回は 20°C、35°C、50°C、65°C の 4 段階での洗浄試験を行ったが、65°C での洗浄性がアレニウスプロットで予測されるよりも低くなっている。タンパク質は高温で変性のために洗浄性が低下するが、その変曲点に相当する温度のために洗浄率が伸びなくなったものと思われる。

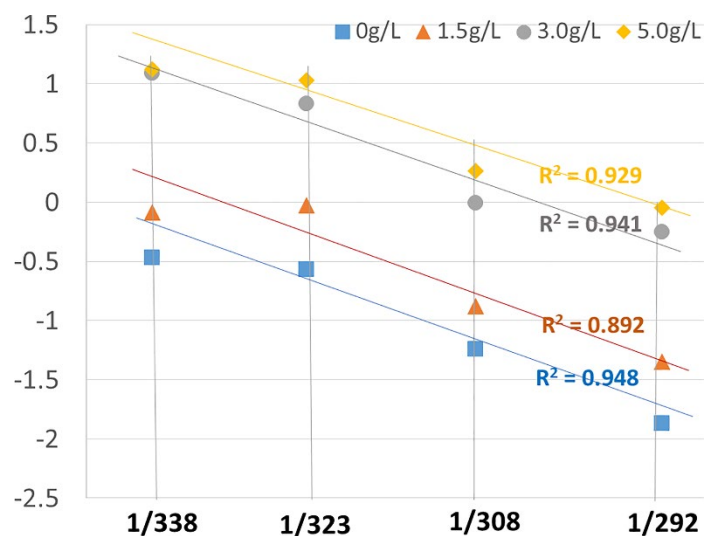


Fig. 4-6 Relationship between μ_{rl} and $1/T$ obtained from the washing test with respect to various SDS concentration and temperature levels.

3-4 界面活性剤の濃度効果と温度効果の加算則の検証

SDS 濃度の上昇と温度上昇は基本的に洗浄率を高める効果を有するが、SDS の濃度上昇による効果を $\Delta D(\text{SDS})$ 、温度上昇による効果を $\Delta D(\text{TMP})$ 、pH と温度の両方を高めた効果を $\Delta D(\text{SDS}+\text{TMP})$ とすると、相加作用は下記の式で表される。

$$D(\text{SDS}+\text{TMP}) = \Delta D(\text{SDS}) + \Delta D(\text{TMP})$$

そこで、pH と温度を変化させた 9 つの条件について相加作用が成立するか否かを検討した結果、Fig. 4-7 の結果を得た。条件 SDS 濃度 3.0→5.0g/L、50°C→65°Cの条件を除いて、計算値は実験値によく一致するか、或いは比較的近い値をとることが分かった。すなわち、SDS の濃度効果と温度効果の間にも相加作用が認められた。

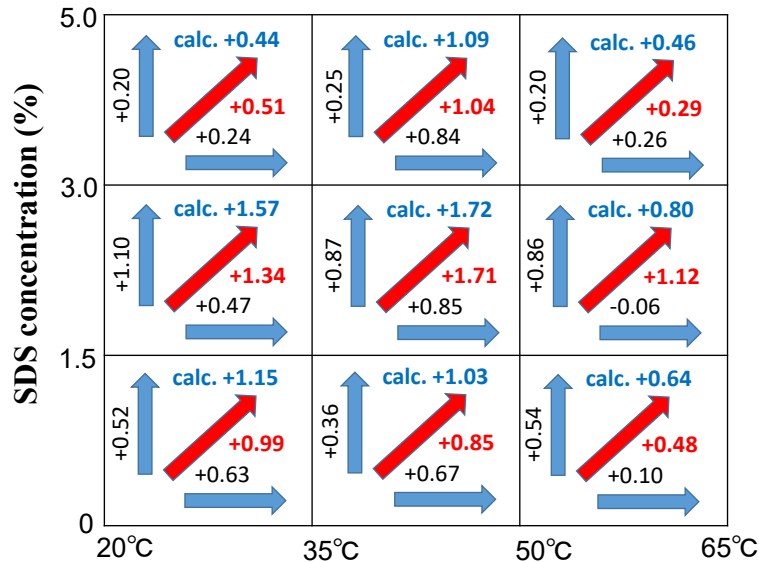


Fig. 4-7 Determination of additive rule between increase in SDS concentration and temperature in hemoglobin cleaning: The increase in μ_{rl} due to an increase in the SDS concentration is expressed as a vertical value, and that due to an increase in the temperature is expressed as a horizontal value. The increase in μ_{rl} due to an increase in the SDS concentration and temperature is expressed as a diagonal arrow. Moreover, additivity is confirmed if the calculated value (vertical value + horizontal value) is close to the corresponding experimental value (value of red diagonal arrow).

4. 結 言

ヘモグロビン染色の洗浄力の分析への確率密度関数法の適用に基づいて、複数の条件下で、pH 効果と温度効果の間、および SDS 濃度効果と温度効果の間で相加作用が観察された。さらに、両方の場合で μ_{rl} は $1/T$ に関して線形にプロットされた。従って、この研究の μ_{rl} は、速度定数と同様の特性を持つパラメーターとして使用できる可能性が示唆された。タンパク質汚れは、酸化や加熱などの外部刺激によって変性し、除去が困難になることはよく知られているが、この研究で提示された確率密度関数法を使用すると、洗浄速度と洗浄メカニズムとを関連付けることができた。これは、洗浄の分野で画期的なことであり、特に、複合効果を推定するための効果的なツールとしての可能性が見出された。将来的には、プロテアーゼがタンパク質汚れの付着力を弱めるという観点から、洗浄性能への影響を定量化

する研究が展開可能だと考えられる。

5. 文 献

- 1) M. J. Alfa, R. Nemes, Inadequacy of manual cleaning for reprocessing single-use, triple-lumen sphinctertomes: Simulated-use testing comparing manual with automated cleaning methods, *Am. J. Infection Control*, Vol.**31**, 193-207 (2003)
- 2) M. J. Alfa, R. Nemes, N. Olson, A. Mulaire, Manual Methods Are Suboptimal Compared With Automated Methods for Cleaning of Single-Use Biopsy Forceps, *Infection Control and Hospital Epidemiology*, Vol.**27**, 841-846 (2006)
- 3) M. J. Alfa, N. Olson, P. DeGagne, Automated washing with the Reliance Endoscope Processing System and its equivalence to optimal manual cleaning, *Am. J. Infection Control*, Vol.**34**, 561-570 (2006)
- 4) M. J. Alfa, N. Olson, B.-L. Murray, Comparison of clinically relevant benchmarks and channel sampling methods used to assess manual cleaning compliance for flexible gastrointestinal endoscopes, *Am. J. Infection Control*, Vol.**42**, e1-e5 (2014)
- 5) T. C. V. Penna, C. A. M. Ferraz, Cleaning of Blood-Contaminated Reprocessed Angiographic Catheters and Spinal Needles, *Infection Control and Hospital Epidemiology*, 21 (2000) 499-504
- 6) K. M. Gold, V. M. Hitchins, Cleaning assessment of disinfectant cleaning wipes on an external surface of a medical device contaminated with artificial blood or *Streptococcus pneumoniae*, *Am. J. Infection Control*, Vol.**41**, 901-907 (2013)
- 7) E. A. Gonzalez, P. Nandy, A. D. Lucas, V. M. Hitchins; Designing for cleanability, The effects of material, surface roughness, and the presence of blood test soil and bacteria on devices, *Am. J. Infection Control*, Vol.**45**, 194-196 (2017)
- 8) M. J. Alfa, I. Fatima, N. Olson, The adenosine triphosphate test is a rapid and reliable audit tool to assess manual cleaning adequacy of flexible endoscope channels, *Am. J. Infection Control*, Vol.**41**, 249-253(2013)
- 9) M. J. Alfa, I. Fatima, N. Olson, Validation of adenosine triphosphate to audit manual cleaning of flexible endoscope channels, *Am. J. Infection Control*, Vol.**41**, 245-248(2013)
- 10) R. Fushimi, M. Takashina, H. Yoshikawa, H. Kobayashi, T. Okubo, S. Nakata, M. Kaku, Comparison of adenosine triphosphate, microbiological load, and residual protein as indicators for assessing the cleanliness of flexible gastrointestinal endoscopes, *Am. J. Infection Control*, Vol.**41**, 245-248(2013)
- 11) G. W. G. Smith, J. McNeil, et al., In vitro evaluation of cleaning efficacy of detergents recommended for use on dental instruments, *Am. J. Infection Control*, Vol.**40**, e255-259(2012)
- 12) M. J. Alfa, N. Olson, P. DeGagné, P. J. Simner, Development and validation of rapid use scope test strips to determine the efficacy of manual cleaning for flexible endoscope channels, *Am. J.*

- Infection Control, Vol.**40**, 860-865 (2012)
- 13) M. M. A. Hamed, M. M. Shamseya, I. D. A. N. D. Alah, G. El D. El Sawaf, Estimation of average bioburden values on flexible gastrointestinal endoscopes after clinical use and cleaning: Assessment of the efficiency of cleaning processes, *Alexandria Journal of Medicine*, Vol.**51**, 95-103 (2015)
 - 14) M. J. Alfa, N. Olson, A. Al-Fadhaly, Cleaning efficacy of medical device washers in North American healthcare facilities, *J. Hospital Infection*, Vol.**74**, 168-177(2010)
 - 15) M. J. Alfa, Monitoring and improving the effectiveness of cleaning medical and surgical devices, *Am. J. Infection Control*, Vol.**41**, S56-S59(2013)
 - 16) M.J. Alfa, N. Olson, Physical and composition characteristics of clinical secretions compared with test soils used for validation of flexible endoscope cleaning, *J. Hospital Infection*, Vol.**93**, 83-88 (2016)
 - 17) S. Tardioli, A. Bonincontro, C. La Mesa, R. Muzzalupo ; Interaction of bovine serum albumin with gemini surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.**347** , 96-101(2010)
 - 18) E.L. Gelamo, C.H.T.P. Silva, H. Imasato, M. Tabak ; Interaction of bovine (BSA) and human (HSA) serum albumins with ionic surfactants: spectroscopy and modelling, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology*, Vol.**1594**, 84–99(2002)
 - 19) W. Liu, X. Guo, R. Guo ; The interaction between hemoglobin and two surfactants with different charges, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol.**41**, 548-557(2007)
 - 20) A. Nagata, T. Sakiyama, H. Itoh, T. Toyomasu, E. Enomoto, T. Nagai, T. Saeki, K. Nakanishi, Comparative Study on Caustic and Enzymatic Cleanings of Stainless Steel Surface Fouled with β Lactoglobulin, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, Vol.**59**, 2277-2281(1995)
 - 21) B.S. Murray, L. Cros, Adsorption of β -lactoglobulin and β -casein to metal surfaces and their removal by a non-ionic surfactant, as monitored via a quartz crystal microbalance, *Collids and Surfeces B*, Vol.**10**, 227-241(1998)
 - 22) T. Sakiyama, T. Toyomasu, A. Nagata, K. Imamura, T. Takahashi, T. Nagai, K. Nakanishi, Performance of protease as a cleaning agent for stainless steel surfaces fouled with protein, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, Vol.**85**, 297-301 (1998)
 - 23) E.E. Htwea, Y. Nakamab, Y. Yamamoto, H. Tanakab, H. Imanakab, N. Ishida, K. Imamura, Adsorption characteristics of various proteins on a metal surface in the presence of an external electric potential, *Collids and Surfeces B*, Vol.**150**, 118-124(2017)
 - 24) R. Kurono, N. Nishio, M. Oya, Derivation of Quantitative Removal Efficiency of Protein Stain from K/S Value of Washing Test Fabric Soiled with Hemoglobin, *J. Oleo Sci.*, Vol.**62**, 23-229 (2013)
 - 25) R. Kurono and M. Oya, Applicability of Improved Hemoglobin Soiled Fabric to Bleaching Test, *J. Jpn Res. Assoc. Text. End-Uses*, Vol.**54**, 750-757(2013)

第5章 脂肪酸汚れの洗浄における洗浄因子間の相互作用

1. 緒言

洗浄は界面活性剤濃度、pH、温度、機械力などの様々な要素が絡む複雑な現象である。その洗浄メカニズムについて考える際、それぞれの条件の間の相互作用、つまり相加作用、相乗作用や相殺作用について把握することは非常に有用である。しかし、洗浄に関する相互作用を研究対象とした事例は数少ない。

相乗作用などの相互作用を明確にしようとする研究は、主として薬学などの生化学分野で異なる2種の化学物質の濃度の影響を明らかにする方向で発展してきた。2つの化学物質間の相互作用を評価する最も典型的な方法は、アイソボログラム法とCI法である。これらの方法は、半毒性用量または半致死用量などの特定の効果レベルの用量を使用し、2つの薬品成分などの相互作用を決定するために使用できる。これらはかなり確立された方法論であり、Ronald¹⁾やHuang²⁾による総説にはそれらの手法を用いた多くの研究が紹介されている。

他、様々な分野においても独自の方法で、相互作用を評価しようという試みがある。セルバクマール³⁾は、ジンジャーティーと緑茶の抗酸化効果を単独または組み合わせて比較することにより、両方の抗酸化効果が相乗的であると結論付けており、Jorgelina⁴⁾は、バイオディーゼルとディーゼルの単独、および混合物の生分解性を比較した結果から、両方の生分解性に相乗効果があると結論付けている。モビン⁵⁾は、ドデシル硫酸ナトリウムとセチルトリメチルアンモニウムブロマイドがL-メチオニンの腐食を抑制する効果について、単独および混合物の効果の比に基づいて相乗効果があると述べた。Song⁶⁾は、トウモロコシの還元糖含有量を増加する効果について研究し、セルラーゼとキシラナーゼ、単独と比率を変えた混合物を使用して実験し、両者に相乗効果があることを示した。

Jadidi⁷⁾やBera⁸⁾は、アニオン性-非イオン性およびアニオン性-カチオン性界面活性剤の二成分混合物の界面活性に関する相乗効果について検討した。Yamamoto⁹⁾は、界面活性剤を凝集阻害剤として使用し、水混和性有機共溶媒を界面活性剤のモジュレーターとして使用することにより、変性および還元リゾチームのリフォールディング収率の相乗的増強を提示した。

以上のように相乗効果を求めるなどの目的で多くの研究が行われてきたが、基本的には2つの化学物質を混合したときの効果から相乗効果、相加効果、相殺効果を判定された。たとえば物質Aのみの効果、物質Bのみの効果、そしてその1/2量の物質AとBを混合した場合の効果と比較した時、混合時の効果が高い場合に相乗効果が認められる。

一方、本研究で提案する方法は、相乗効果、相加効果、相殺効果のどれかを判定できるだけではない。それは物質の濃度の影響だけでなく、温度、pH、機械力などが相互作用に及ぼす影響も判定できる。筆者らのグループが開発してきた確率密度関数法を利用する洗浄力の解析法である。

本論文では確率密度関数法により相乗効果を示すことを目的として脂肪酸汚れに着目した。固体脂肪酸汚れは界面活性剤水溶液によって可溶化で除去されるが¹⁰⁻¹²、アルカリ条件下では中和による脂肪酸石けん生成で除去が進むとされる。また、温度が融点他の研究で温度が高まると著しく洗浄性が高まるとする結果が得られている。

ただし、アルカリ性条件下では、中和による脂肪酸石けんの生成により除去が進行する¹³⁻¹⁵。さらに、他の研究では、温度が上昇するにつれて洗浄力が大幅に増加することが示されている¹⁶⁻¹⁸。これらの結果から、pHと温度の2つの要素を操作することで相乗効果が得られることが期待できる。したがって、この研究では、脂肪酸汚れの洗浄に対するpHと温度の影響を確率密度関数法を使用して分析した。さらに、相乗効果の原因を、位相差顕微鏡によって確認した。

2. 方法

2-1. 材料

人工汚染布を調製する材料は、綿カナキン（日本洗濯科学協会）、オレイン酸（富士フィルム和光化学）、パルミチン酸（富士フィルム和光化学）とスダンIV（富士フィルム和光化学）である。洗浄液のpH調整には水酸化ナトリウム（富士フィルム和光化学、特級）を使用し、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム（SDS、富士フィルム和光化学、生化学用）を使用した。

2-2. 汚染布の調製

綿布約250gを60～70℃の0.5%炭酸ナトリウム水溶液2Lに浸漬した後、蒸留水ですすぎ、脱水・風乾した後、5×5cm²に裁断した。汚染液は、100gのトルエンに9gのオレイン酸と1gのパルミチン酸および0.02gのスダンを溶解することにより調製した。そして、汚染状態が均一になるよう、綿布上の複数個所に合計500μLを滴下した。その後、洗浄テストの前に、インキュベーター（20℃）で1日間保管した。

2-3. 洗浄試験と洗浄率の算出

pHを変えた各洗浄液は、0.6%のSDS水溶液に適当量の水酸化ナトリウム水溶液を加え、蒸留水で希釈してSDS濃度を0.3%とし、pHメーターでpHを測定した。洗浄試験にはTerg-O-Tometer（Daiei Kagaku、TM-4）を用い、5枚の試験布を1Lの洗浄液で洗浄した。1ユニットあたり5分間の洗浄を4回の繰り返した。pHと機械力を変化させる実験ではSDS濃度は0.3%、温度は30℃とし、pHと温度の影響をみる場合の実験では攪拌速度は80rpmとした。

洗浄力（D%）は表面反射率から導かれたK/S値を用いて算出した。表面反射率はデジタル比色色差計（ZE-2000、日本電色工業株式会社）を用いて、同程度の色の汚染布を5枚重ねて測定した。K/S値は布の表面と裏面の表面反射率（Y値）の平均値をRとし、Kubelka-

Munk 式 (式 1) を使用して計算された。

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

ここで、K は光吸収係数、S は光拡散係数、D は洗浄効率、K/SS は汚れた布の K/S 値、K/SW は洗浄した布の K/S 値、K/S0 は生の白い布の K/S 値である。

$$D[\%] = \frac{K/S_S - K/S_W}{K/S_S - K/S_0} \times 100 \quad (2)$$

この方法で調製した汚れた布の K/S 洗浄力 (%) は、GC 分析を行ってして得られた洗浄力 (%) と一致することを事前に確認した。GC 分析は試料をトルエンで抽出した後、三フッ化ホウ素メタノール法でメチルエステル化して FID 法で検出したものである。

この方法は汚れの付着力と洗浄力の両方が正規分布に従うという前提で、2 つのパラメーター σ_H と μ_{rl} を、洗浄率の時間依存の変化から計算する。本研究では既報と同じ方法で 2 つのパラメーターを求めた。

2-4 位相差顕微鏡による乳化と可溶化の観察

pH を調整した 3.0g/L の SDS 溶液の 20mL が試験管に入れられた。20°C/NaOH なし、20°C/pH11、50°C/NaOH なし、50°C/pH11 の 4 通りの SDS 溶液の条件が設定された。50°C の条件を得るためには、SDS 溶液は水槽用恒温器(FTB-01, 東京硝子器械)を用いて保温した。そして、試験管にオレイン酸 100 μ L を滴下し、振盪した。その後、試験管を静置し、外観を観察された。

顕微鏡観察の際には、スライドグラスにオレイン酸を 80 μ L を付着させ、それぞれの条件に調製した 80 μ L の 0.3%SDS 溶液を滴下した。そして、その混合状態を位相差顕微鏡(BX-51, オリンパス)で観察し、顕微鏡カメラ(顕微鏡デジタル—DP-12, オリンパス)で画像を取り込んだ。SDS 溶液は 20°C/NaOH なし、20°C/pH11、50°C/NaOH なし、50°C/pH11 の 4 通りの条件とした。50°C の条件の時には SDS 溶液をウォーターバスを用いて保温し、スライドグラスはドライグオープン (DG400, ヤマト科学) で保温した。そしてスライドグラスをドライグオープンに入れたままの状態でおレイン酸をスライドグラスへ付着させ、更に SDS 溶液と接触させた。

3. 結果及び考察

3-1. pH と機械力を変化させた場合の洗浄力

30 rpm、80 rpm、および 130 rpm の機械的力の下で 9.2、10.4、10.9、および 11.1 の 4 段階で pH を変化させて得られた洗浄力の時間依存曲線を Fig. 5-1 に示す。洗浄時間とともに増加し、洗浄力は pH および機械的力の増加とともに増加することが観察された。

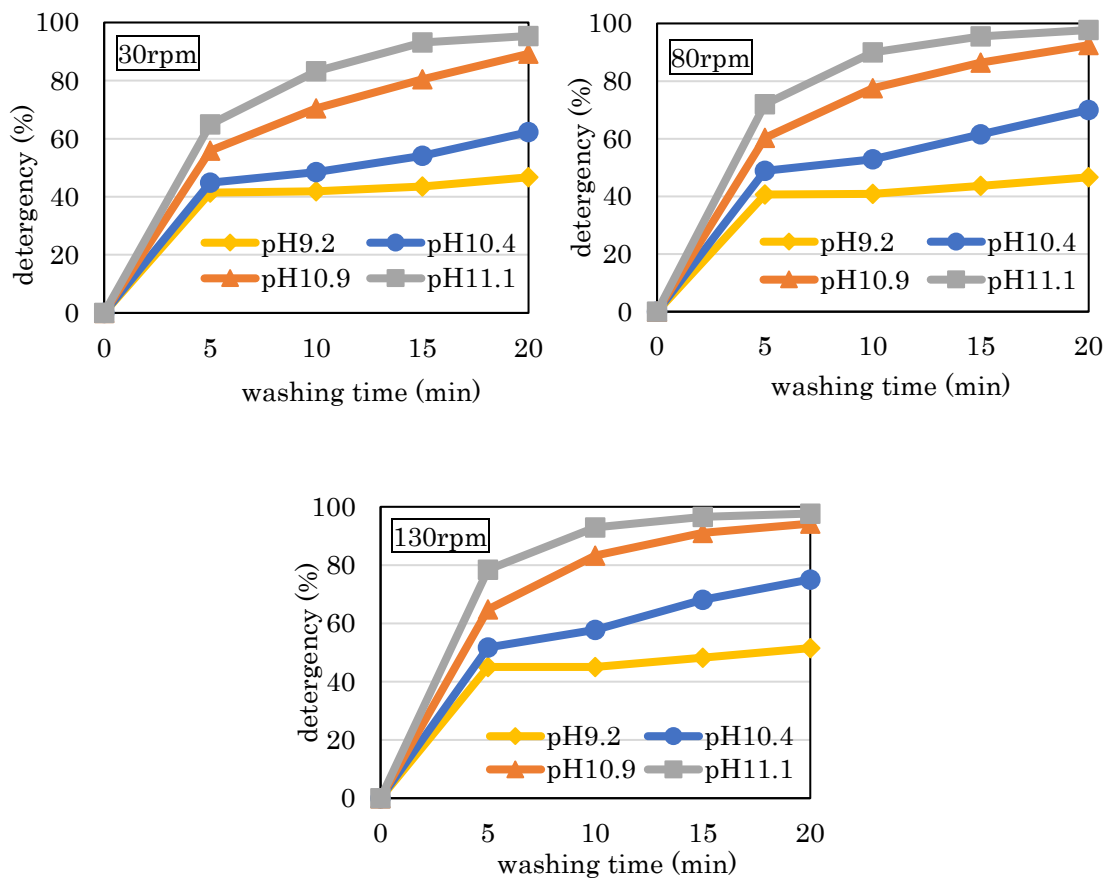


Fig. 5-1 Time dependent removal curves of fatty acid soil obtained varying pH and mechanical power

確率密度関数法で洗浄試験結果を分析したところ、pH の変化による σ_{rl} の変動度は機械力の変化による σ_{rl} の変動よりも明らかに大きかった (Table 5-1)。さらに、pH が上昇すると、 σ_{rl} は急激に増加した。 σ_{rl} は洗浄メカニズムに関連しており、洗浄メカニズムと σ_{rl} との関係は次のようになっています。粒子汚れの離脱による洗浄の時 σ_{rl} は 0.01-0.6、水溶性汚れの溶解による洗浄時の σ_{rl} は 0.3-1.4、ミセルへの油性汚れの可溶化での洗浄時の σ_{rl} は 1.0-2.0、そして汚れの乳化・分散による洗浄時の σ_{rl} は 3.0 以上となる。

本研究に用いた汚れは水溶性ではないので水への溶解メカニズムは作用しにくいに違いない。そこで pH が高まると共に洗浄メカニズムは、機械力による固体状の汚れの剥離から、界面活性剤およびアルカリ剤による油性汚れの可溶化に変化したと推定される。

Table 5-1 Calculated σ_{rl} and μ_{rl} obtained from cleaning test of fatty acid soiled cloth varying pH and mechanical power

pH	30rpm		80rpm		130rpm	
	σ_{rl}	μ_{rl}	σ_{rl}	μ_{rl}	σ_{rl}	μ_{rl}
9.2	0.11	-0.9	0.14	-0.88	0.15	-0.72
10.4	0.42	-0.6	0.55	-0.34	0.65	-0.17
10.9	1.26	0.23	1.42	0.45	1.56	0.65
11.1	1.88	0.68	1.97	0.97	1.49	1.19

3-2. pH 効果と機械作用の加算則の検証

pH と機械力の増加は、基本的に、この実験条件下で洗浄効率を高める効果がある。ここに pH を上げる効果、機械力を上げる効果、pH と機械力の両方を上げる効果をそれぞれ ΔD (pH)、 ΔD (Mech)、 ΔD (pH+Mech) で表すこととする。すると、pH と機械力の間の相互作用、つまり相加効果、相乗効果、または相殺効果は次の関係式で表すことができる。

$$\text{Additive effect} : \Delta D_{(pH+Mecha)} = \Delta D_{(pH)} + \Delta D_{(Mec)}$$

$$\text{Synergic effect} : \Delta D_{(pH+Mecha)} > \Delta D_{(pH)} + \Delta D_{(Mec)}$$

$$\text{Offsetting effect} : \Delta D_{(pH+Mecha)} < \Delta D_{(pH)} + \Delta D_{(Mec)}$$

そこで、pH と機械的力を変化させた 12 の条件で洗浄実験を行い、それぞれを確率密度関数法で処理して 2 つのパラメーター、 σ_{rl} と μ_{rl} を求め、相加作用が成立するかどうかを調べた (Fig. 5-2)。たとえば、洗浄条件を pH10.4 / 30rpm から pH10.9 / 80rpm に変化させた場合を取り上げると、pH のみの増加効果は ΔD (pH) = +0.83、機械力のみの増加効果は ΔD (Mecha) = +0.26 になる。そして両方の効果の和は、計算値として ΔD (pH) + ΔD (Mec) = +1.09 となる。一方、実際に pH と機械力の両方を高めた際に得られる実験値から計算された効果は ΔD (pH + Mec) = +1.05 となり、このケースでは計算値と実測値がほぼ等しい値になっていることが分かる。

実際に 6 つのケースでの加算則を検証すると、5 つのケースできれいな加算則が確認された。一方、[pH9.2 / 30rpm → pH10.4 / 80rpm] の 1 つの条件では、計算値が測定値よりも大幅に低くなった。詳細には pH 9.2 における 30rpm から 80rpm へ機械力を増した効果が +0.02 と不自然に小さくなっている。これは pH9.2、30rpm での洗浄効果がやや高めに出た結果だと推定できる。そして、pH と機械力の小さな条件では洗浄率が低くなり、誤差が生まれやすくなった結果だと理解できる。その他のケースではかなりきれいな一致が見られるので、脂肪酸汚れの洗浄における pH 効果と機械力の効果の間には、相加作用が成立すると判断して良いと思われる。

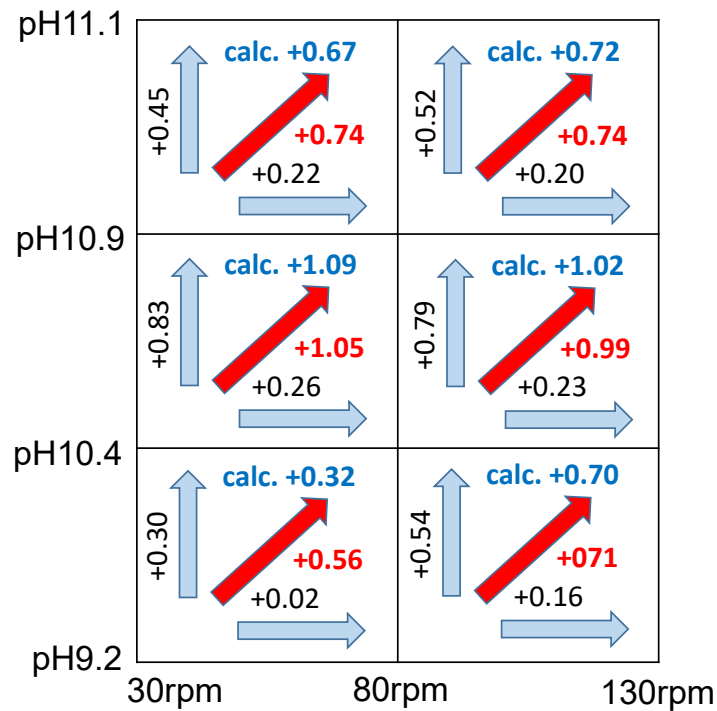


Fig. 5-2 Determination μ_{r1} of additive effect between increase in pH and mechanical power increase in fatty acid soils cleaning.

3-3. pH と温度を変化させたときの洗浄率

続いて攪拌を 80rpm と一定にした条件で、温度効果と pH 効果の相互作用について検討しました。温度を 20°C、30°C、40°C、50°C の 4 段階で、pH も 6.0、10.0、10.5、11.0 の 4 段階で変化させて得られた洗浄力の時間依存曲線を Fig. 5-3 に示す。洗浄効率は洗浄時間とともに連続的に増加し、洗浄力は pH および温度の増加とともに増加することが観察された。なお、50°C、pH11.0 の条件では 5 分間の洗浄で洗浄率は 100% に達した。

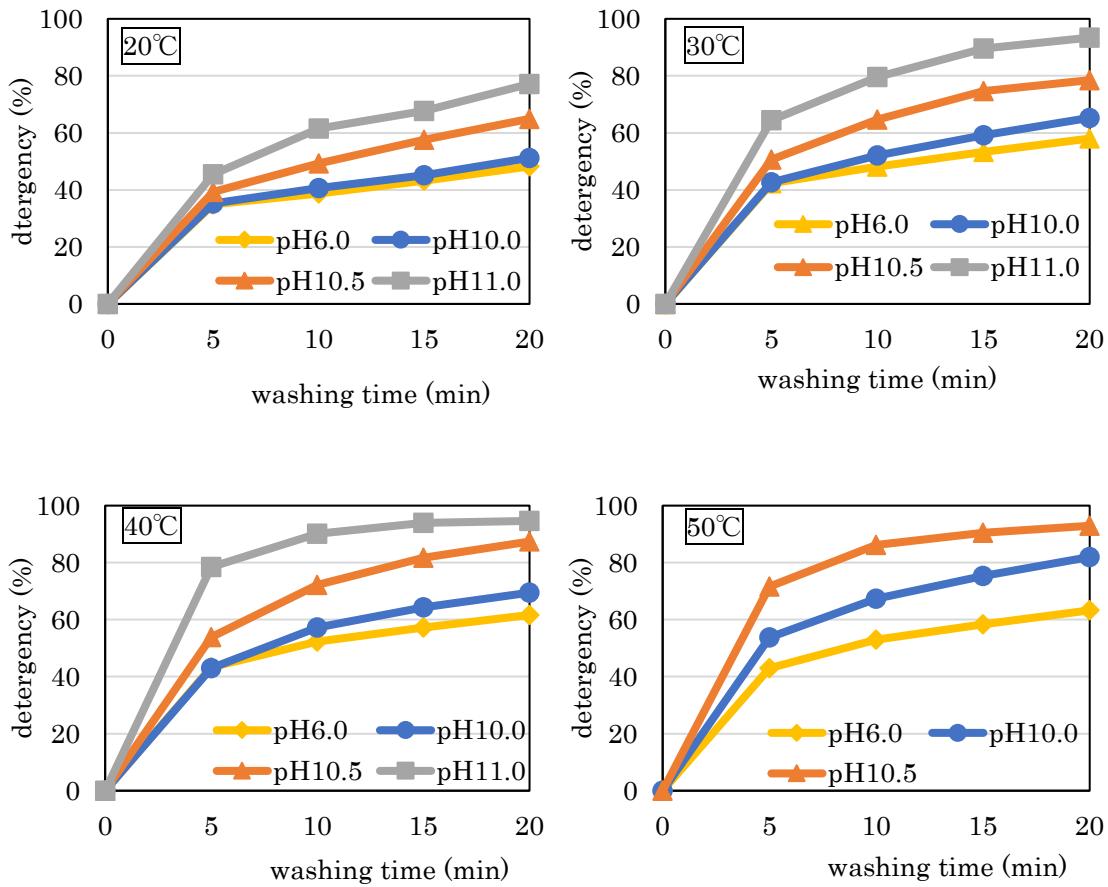


Fig.5-3 Time dependent removal curves of fatty soil obtained varying pH and temperature

確率密度関数法による洗浄試験を分析した結果、pH による σ_{rl} の値の変化は、温度による σ_{rl} の値の変化よりも明らかに大きい (Table 5-2)。これも、pH が高くなるにつれて、洗浄メカニズムが、機械的除去による固体粒子汚れの剥離型から、界面活性剤とアルカリ剤による油性汚れの可溶化に変化したためと推測される。

Table 5-2 Calculated σ_{rl} and μ_{rl} obtained from cleaning test of fatty acid soiled cloth varying pH and temperature

pH	20°C		35°C		50°C		65°C	
	σ_{rl}	μ_{rl}	σ_{rl}	μ_{rl}	σ_{rl}	μ_{rl}	σ_{rl}	μ_{rl}
6	0.35	-0.77	0.40	-0.24	0.48	-0.38	0.53	-0.4
10	0.42	-0.71	0.62	-0.25	0.78	-0.23	0.88	0.13
10.5	0.75	-0.41	0.91	0.00	1.36	0.28	0.97	0.79
11	0.98	-0.09	1.31	0.58	0.89	1.03	---	>5.0

3-4. pH 効果と温度効果の相乗効果の検証

pH の上昇と温度の上昇は、基本的に脂肪酸の洗浄効果を高めると想定される。そこで、pH の増加効果と温度の増加効果との相互作用を確率密度関数法で調べた。50°C、pH11 の条件では 5 分間の洗浄で洗浄効率が 100%に達したので、 $\sigma_{rl} = 1.0$ と仮定すると、 μ_{rl} は 5.0 よりも大きいと算出された。その結果、9つのケース全てで測定値は計算値よりも大きくなった。これは $\Delta D (\text{pH} + \text{Temp}) > \Delta D (\text{pH}) + \Delta D (\text{Temp})$ の状態であり、pH と温度の間に相乗効果があることを示している。特に温度が 50°C、pH11 に近づくと相乗効果が大きくなる傾向がみられた。

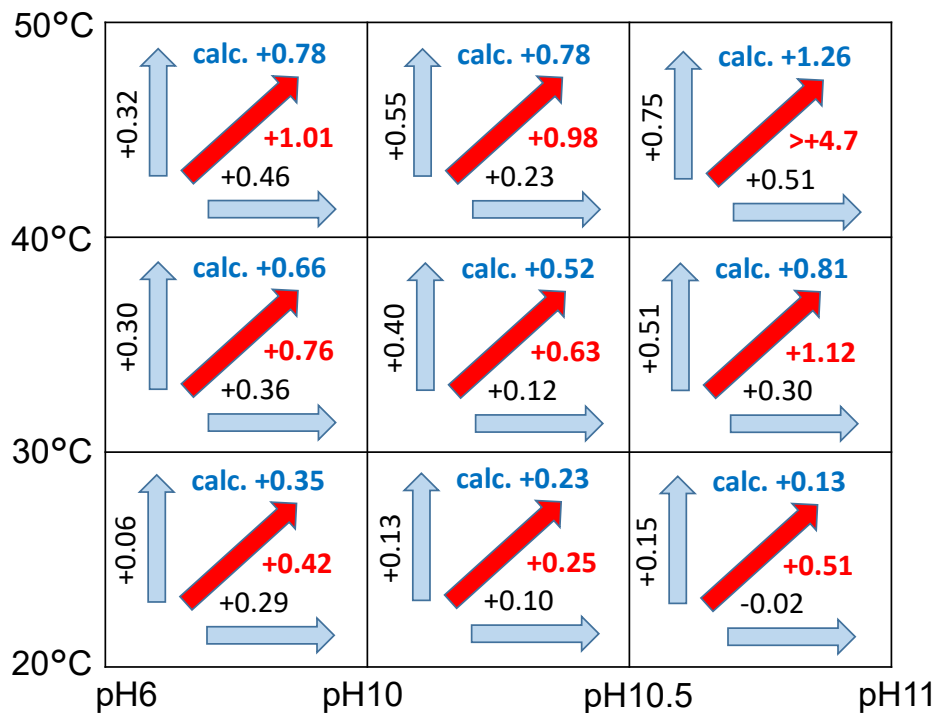


Fig.5-4 Determination μ_{rl} of additive effect between increase in pH and temperature increase in fatty acid soils cleaning.

3-5. 1/T に対する μ_{rl} のプロットからの考察

第 4 章のタンパク質洗浄に対する温度と pH の影響、を $1/T$ に対してプロットすると、それらは線形関係を示したが、今回の脂肪酸汚れの洗浄における SDS 濃度と pH の影響を調べたところ、同様の結果が得られた。この結果は、 μ_{rl} が速度定数と同様に扱うことができる指標であることを示している。次に、本研究の結果を同様に処理したところ、すべてのデータが pH 6 から pH 10.5 の範囲で明確な線形関係で表され、さらに pH が高くなると直線の傾きが大きくなった (Fig. 5-5)。これは、pH が高くなると、温度依存性が高くなるこ

とを意味する。また、pH が 11.0 に達すると、20°C~40°Cの温度範囲で直線が観察され、その傾きは pH が低い場合よりも大きくなった。また、40°C~50°Cの勾配がさらに大きくなった。これは、pH が 11 に達すると温度依存性が高まり、50°C付近ではそれ以下の温度条件とは大きく異なる速度で除去が進行することを示している。以上のように、pH の変化に伴い温度依存性が高まり、50°Cに達すると反応が急激に進行することが確認された。従って、脂肪酸除去において温度と pH の間に相乗効果があることがアレニウスプロットからも確認できた。

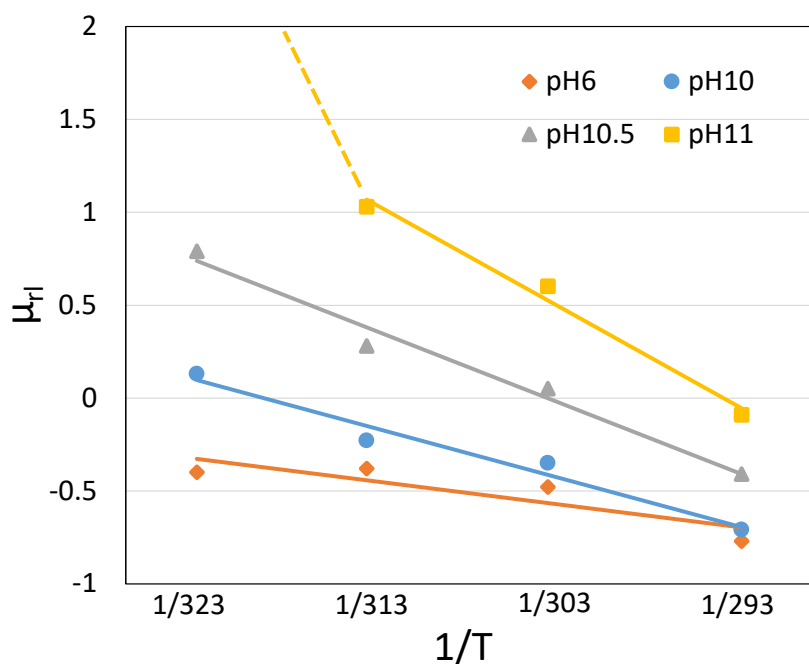


Fig. 5-5 Relation between μ_H and $1/T$ when fatty acid soil was washed under the various conditions of pH and temperature.

3-6. 脂肪酸汚れの乳化と溶解の外観的観察

SDS 水溶液にオレイン酸を滴下して振とうした後の状態を Fig. 5-6 に示す。左から、条件は 20°C/pH7、20°C/pH11、50°C/pH7、50°C/pH11 である。20°C/pH7 および 50°C/pH7 の条件では、これらの溶液には強い濁りが観察され、完全に乳化したことが分かる。一方、20°C/pH11 では、濁りはあるが、わずかに透明かかっている。これは、アルカリ性条件下では、乳化が働いただけでなく、オレイン酸が中和されて石けんになって溶解が進んだためと推定できる。さらに、50°C/pH11 では、溶液全体が透明になり、オレイン酸が乳化ではなく溶解した状態になっていることが分かる。従って、オレイン酸の除去機構は、温度および pH が増加するにつれて乳化から溶解に変化することが、マクロの視点から捉えられた。



20°C/pH 7 20°C/pH 11 50°C/pH 7 50°C/pH 11

Fig. 5-6 Comparison of the state after mixing oleic acid with 0.3% SDS aqueous solution under various conditions and stirring. From the left, the conditions are [20°C / pH 7] , [20°C / pH 11] , [50°C / pH 7] , and [50°C / pH 11]

3-7. 位相差顕微鏡による脂肪酸汚れの乳化と溶解の観察

顕微鏡を用いた明視野観察と位相差観察の比較を Fig. 5-7 に示す。明視野観察では、水相と油滴の境界のみが観察できたが、位相差観察では、界面から油が溶解する状態が観察できる。このように、位相差観察では、溶解や可溶化等の状態が観察できることが確認できた。

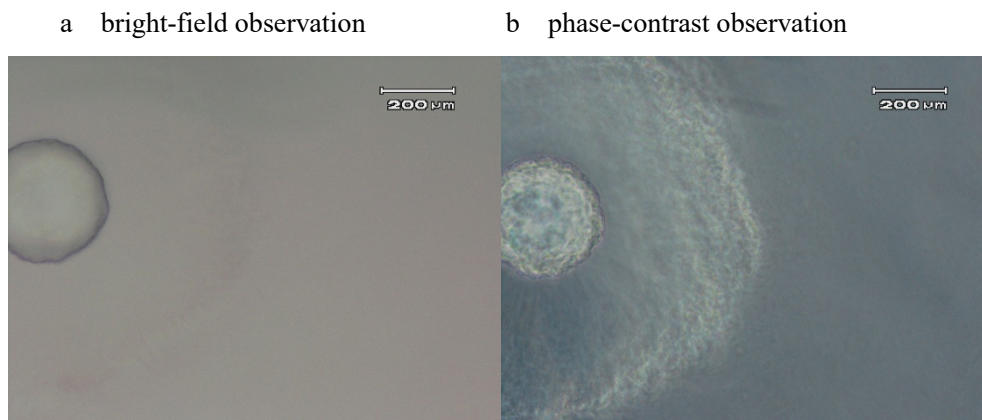
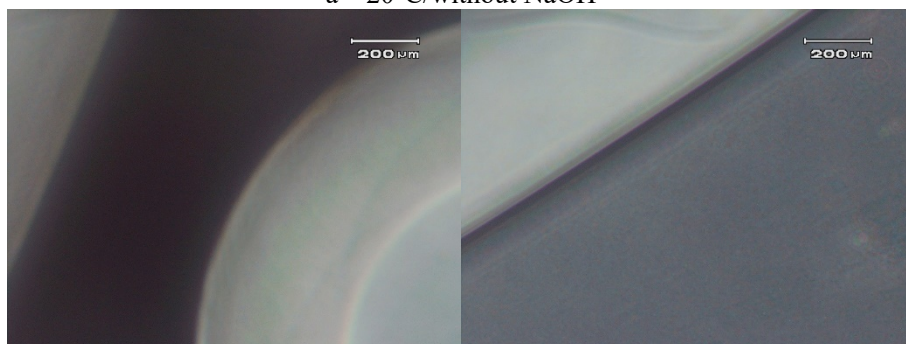


Fig. 5-7 Comparison between bright-field observation and phase-contrast observation

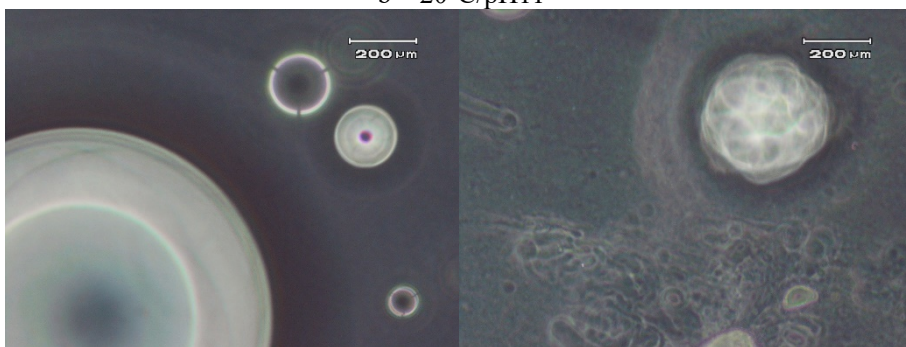
各条件での位相差顕微鏡による観察結果を Fig. 5-8 に示す。20°C/ pH7 では、油滴はきれいな球体を形成し、水相に油は溶解しなかったが、20°C/pH11 および 50°C/pH7 では、油はいくつかの油滴表面から水相に溶解した。20°C/pH11 では、オレイン酸がアルカリ条件下で

オレイン酸ナトリウムになって溶解したと推測される。そして、50°C/pH7では、オレイン酸が SDS により可溶化したのだと思われる。一方、50°C/pH11では、きれいな球体を形成する油滴はなく、ほとんどの油は速やかに溶解または可溶化する状況が分かった。このように、位相差顕微鏡を使用することにより、温度および pH が上昇するにつれて油が水相に効果的に可溶化、或いは溶解する状況を観察することができた。マクロ観察だけでなくマイクロ観察からも、温度と pH が上昇すると脂肪酸汚れが相乗効果で除去されることが確認できた。

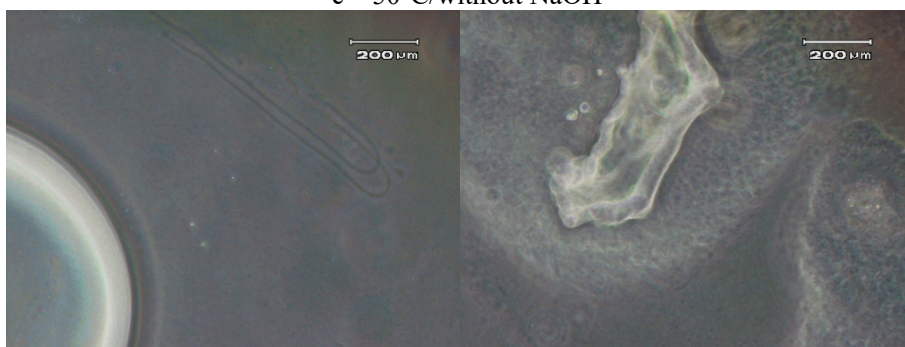
a 20°C/without NaOH



b 20°C/pH11



c 50°C/without NaOH



d 50°C/pH11

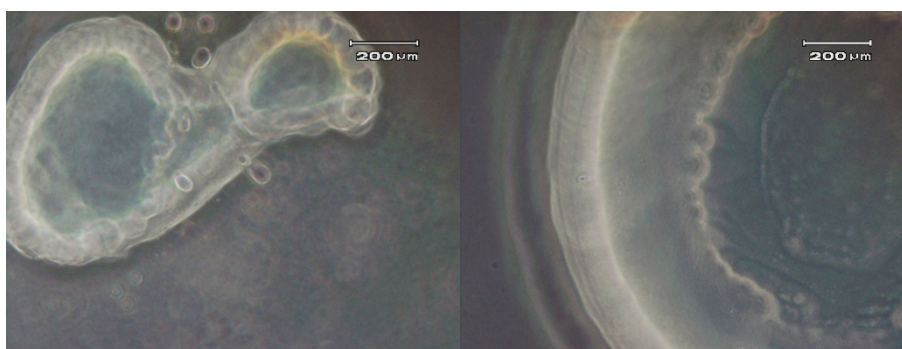


Fig. 5-8 Observation of oil bubbles in the water phase under various conditions using the phase-contrast microscope

4. 結 言

この研究では、脂肪酸汚れの洗浄における pH と温度の相互作用について確率密度関数法を用いて分析した。その結果、pH の増大と温度の上昇の両方の洗浄効果が、それぞれ単独の場合の効果の和よりも大きいことから、相乗作用があると結論付けた。可溶化作用と石けん生成による溶解作用が働いたものと推測された。

従来の相互作用の検討は 2 種の化学物質の効果について、濃度を変化させて研究される場合が多かった。しかし、確率密度関数を用いて算出したパラメーター μ_{nl} を用いると、濃度効果のほか、機械力の効果や温度の効果などを別々に計算できる。そのため、相加作用、相乗作用および相殺作用などの相互作用の解析に広く利用できると期待される。洗浄のように複雑な要因を含む現象での効果を論じる際の有力な手法が開発できたと評価できる。

5. 文 献

- 1) Tallarida, R.J.; Raffa, R.B. The application of drug dose equivalence in the quantitative analysis of receptor occupation and drug combinations. *Pharmacol. Ther.*, Vol.127, 165-174 (2010)
- 2) Huang, R.; Pei, L.; Liu, Q.; Chen, S.; Dou, H.; Shu, G.; Yuan, Z.; Lin, J.; Peng, G.; Zhang, W.; Fu, H. Isobologram analysis: A comprehensive review of methodology and current research. *Front. Pharmacol.*, Vol.10, 1222 (2019)
- 3) Selvakumar, K.; Sunil, K.A.; Aiswarya, G.R.; Geetha, M. Synergic anti-oxidant efficiency of ginger and green tea phytomolecular complex. *Asian Journal of Plant Science and Research* , Vol.5, 46-52 (2015)
- 4) Pasqualino, J.C.; Montane, D.; Salvado, J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. *Biomass and Bioenergy*, Vol.30, 874-879 (2006)
- 5) Mobin, M.; Parveen, M.; Rafiquee, M.Z.A. Synergistic effect of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethyl ammonium bromide on the corrosion inhibition behavior of l-methionine on mild steel in acidic medium. *Arabian Journal of Chemistry* , Vol.10, 1364-1372 (2017)

- 6) Song, H.T.; Gao, Y.; Yang, Y.; Xiao, W.; Liu, S.; Xia, W.; Liu, Z.; Yi, L.; Jiang, Z. Synergistic effect of cellulose and xylanase during hydrolysis of natural lignocellulosic substrates. *Bioresour. Technol.* Vol.**219**, 710-715 (2016)
- 7) Jadidi, N.; Adib, B.; Malihi, F.B. Synergism and performance optimization in liquid detergents containing binary mixtures of anionic–nonionic, and anionic–cationic surfactants. *J. Surf. Deterg.* Vol.**16**, 115-121 (2013)
- 8) Bera, A.; Ojha, K.; Mandal, A. Synergistic effect of mixed surfactant systems on foam behavior and surface tension. *J. Surf. Deterg.*, Vol.**16**, 621-630 (2013)
- 9) Yamamoto, E.; Yamaguchi, S.; Nagamune, T. Synergistic effects of detergents and organic solvents on protein refolding: Control of aggregation and folding rates. *J. Biosci. Bioeng.*, Vol.**111**, 10-15 (2011)
- 10) Shaeiwitz, J.A.; Chan, A.F.-C.; Cussler, E.L.; Evans, D.F. The mechanism of solubilization in detergent solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.**84**, 47-56 (1981)
- 11) Kawase, T.; Enishi, H.; Fujii, T.; Minagawa, M. Removal of solid fatty acid by solubilization into micelles of nonionic surfactants. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, Vol.**43**, 124-130 (1994)
- 12) Oya, M. Kinetic equation for detergency of fatty acid soil as a function of solubilization capacity of washing liquid. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, Vol.**48**, 1403-1406 (1999)
- 13) Scott, B.A. Mechanism of fatty soil removal. *J. Appl. Chem.*, Vol. **13**, 133-144 (1963)
- 14) Kotani, T.; Fujii, T.; Okuyama, H. Studies on removal of a fatty soil mixture of triglyceride and fatty acid. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, Vol.**28**, 914-918 (1979)
- 15) Kojima, Y.; Oya, M. 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 Surf. Deterg.*, Vol.**52**, 5-11 (2015)
- 16) Adam, N.K. Detergent action and its relation to wetting and emulsification. *J. Soc. Dyers Colour.*, Vol.**53**, 121- 129 (1937)
- 17) Oya, M.; Minagawa, M. Studies on the foam washing of clothes Part 7: Analysis of soil removal versus washing time curve obtained from washing of palmitic acid adhered to film and mesh screen substrate. *J. Jpn. Res. Assoc. Text. End-Uses*, Vol.**30**, 125-132 (1989)
- 18) Oya, M.; Minagawa, M. Studies on the foam washing of clothes, Part 9: Detergency of several fatty acid soils adhered to polyester film and polyester mesh screen. *J. Jpn. Res. Assoc. Text. End-Uses*, Vol.**30**, 543-547 (1989)

第6章 洗浄における機械作用と化学作用の相互作用の分析

1. 緒言

洗浄の機械力は、除去効果や化学的要因に大きく影響する主な要因であり、洗濯機、超音波洗浄、ジェット洗浄、研磨洗浄など、さまざまな洗浄方法の効果を高めることを目的とした研究が比較的多い。

洗濯機の機械力に関する研究としては、回転による衣服の動きをシミュレートするもの¹⁾、洗濯汚れの動力学系の内側と外側について別々に議論したもの⁴⁾、布地の染料損失に対する洗濯時の摩擦作用による除去プロセスを分析したもの⁵⁾などがみられる。その他、微細気泡による交直流洗浄に対する液体の流れの影響⁶⁾や、衣類のCO₂ドライクリーニングに対する機械的力の影響⁷⁾なども研究されました。

超音波洗浄に関しては、せん断作用の基本理論⁸⁾、油で汚れた布の洗浄効率⁹⁾、浮選での粒子表面の汚れの除去¹⁰⁾、およびオゾンと超音波によるタップノズルディスペンサーの洗浄力¹¹⁾に関する研究等がある。

ジェット洗浄に関する研究では、食器洗い機のノズル性能を予測するための統合モデル¹²⁾やワイブル関数による圧力と洗浄力の関係の表現¹³⁾などのテーマがみられる。研磨洗浄に関しては、ダイヤモンド研磨¹⁴⁾、ウェーハ研磨洗浄¹⁵⁾、タンタル研磨洗浄¹⁶⁾、およびタングステン研磨洗浄¹⁷⁾における化学的および機械的作用率の理論が研究された。

微生物染色の分野では、機械的作用と化学的作用のバランスに焦点を当てたいくつかの研究がみられる¹⁸⁻²¹⁾。液体の流れに関しては、フィルターケーキの洗浄²²⁾およびチューブ内の汚れの蓄積と除去²³⁾に関する研究がある。また、モップによる掃除の操作に焦点を当てたユニークな研究²⁴⁾も見られる。

その他に、化学的作用と機械的作用の比率に言及した研究、²⁵⁾化学的作用と機械的作用の相乗効果に言及したもの^{26,27)}等があり、ある研究では、強力な機械的攪拌を追加すると、特定のセルラーゼがより効果的であることを示している²⁸⁾。

しかし、これまでに相加効果と相乗効果を区別して、洗浄における機械力と化学作用の相互関係を評価した事例はみられない。そこで本章では確率密度関数法を用いて機械力と化学的效果の相互作用について検討することとした。

2. 方法

2-1. 汚染布

酸化鉄(III)汚染布、カーボンブラック汚染布、および油性染料汚染布を作成した。酸化鉄(III)汚染布とカーボンブラック汚染布の調製法は第3章と同様である。油性染料汚染布の油性染料にはスダンIV(片山化学株式会社)を用いた。スダンIVをトルエンに溶解して調製した汚染液の500 μ Lをマイクロピペットで5 \times 5 cm²の綿布に均一に滴下した。その他に、湿式人工汚染布(洗濯科学協会)を使用した。

2-2. 洗浄性に及ぼす機械力の影響をみる洗浄試験

ドデシル硫酸ナトリウム (SDS、分子生物学用、富士フイルム和光純薬株式会社、日本) を界面活性剤として使用し、蒸留水に溶解して洗浄液を調製した。洗浄装置としてターゴトメーターを使用して、汚染布を 1L の洗浄液に入れ、各洗浄を 5 分間行った。実験は 30°C で、80 rpm、120 rpm、140 rpm、160rpm の攪拌速度で実施した。酸化鉄 (III) 汚染布とカーボンブラック汚染布は、5 枚の汚染布を用いた 2 セットの洗浄試験を実施し、混合汚れを含む人工汚染布については、5 枚の汚染布を用いた実験を 1 セットとして 4 セットの洗浄試験を行った。機械力の影響をみるための実験は以前の報告²⁹⁾のデータから修正アプリケーションで再計算したのとも比較した。

2-3. 機械力と化学効果の相互作用をみる洗浄試験

機械力と化学的効果の相互作用を観察する目的で、酸化鉄 (III) 汚染布、スダン IV 汚染布、および市販の人工汚染布を洗浄試験に使用した。酸化鉄 (III) で汚れた布の洗浄試験では、塩酸と水酸化ナトリウムを使用して pH を 3 段階で調整した 0.3% SDS 水溶液を洗浄液として使用した。洗浄温度を 30°C に調整し、攪拌を 60、90、120rpm の 3 段階で変化させた。酸化鉄 (III) 汚染布を洗浄するために、1 つのユニットテストで 4 枚の汚染布を使用して 2 セットの洗浄テストを行った。

スダン IV 汚染布を洗浄する際は、3 段階の濃度に調整した SDS 水溶液を洗浄液として使用し、洗浄温度 30°C で攪拌を 3 段階、すなわち 60、90、120rpm の攪拌力で洗浄試験を行った。90、および 120rpm。テストユニットごとに 4 つの汚れた布を使用して、2 セットのクリーニングテストを実行した。市販の人工汚れ布を洗浄する場合、酸化鉄 (III) 汚れ布を洗浄する場合と基本的に同じ条件で pH を変化させた 30°C の 0.4% SDS 水溶液 1L で 5 枚の汚れ布を洗浄した。攪拌を 3 段階で 60、90、120rpm に変更した。上記のいずれかの条件下で、洗浄後の汚染布をピンセットで取り外し、500mL の蒸留水を使用して 2 回すすいで、大きな機械的力が加わらないようにした。

2-4. 洗浄率の算出と確率密度関数法の計算

すべての洗浄試験の洗浄率は、洗浄前後の汚染布の表面反射率を測定し、Kubelka-Munk 式を用いて K/S 値を計算し、洗浄率を求めた。そして、確率密度関数法により σ_{fl} と μ_{fl} を求めた。

3. 結果及び考察

3-1. 種々の汚染布の洗浄力に対する攪拌の影響

本章の研究目的は、機械的作用と化学的作用の相互作用について検討することであるが、これには、機械的力に洗浄性が影響されやすい汚染サンプルを選択する必要がある。そこで、疎水性固体粒子、親水性固体粒子、油溶性染料、水溶性染料、および混合汚れの市販汚染布

を使用して、パラメーター μ_{rl} に対するターゴトメーターの攪拌の影響を調べた。

藤本らの報告²⁹⁾では、モデル汚れとしてカーボンブラック、酸化鉄粒子、油性染料、水溶性染料を使用し、80rpm、120rpm、140rpm および 160rpm の 4 段階攪拌で洗浄試験を行った。当時、洗浄メカニズムに σ_{rl} が関与していることは明らかではなかったため、 σ_{rl} を固定した μ_{rl} は計算していなかった。攪拌の変化により洗浄メカニズムが大きく変化する可能性は低いため、洗浄力については、 σ_{rl} を固定して再計算した μ_{rl} を使用する必要がある。また、製造ロットによって汚れ状態が異なる傾向があるため、カーボンブラック汚染布と酸化鉄(III)汚染布を新たに準備し、再現性を検討するための洗浄試験に供した。

新しく調製した汚れた布を使用した洗浄試験で得られた洗浄効率の時間依存曲線を Fig. 6-1 に示す。いずれの場合も、攪拌速度が増加するにつれて洗浄率は増加する傾向があった。時間依存性については、酸化鉄(III)汚れの洗浄率は1回目から4回目まで増加したが、カーボンブラックの洗浄率は1回目の洗浄後もほとんど変わらなかった。混合汚れの人工汚染布の洗浄結果は、カーボンブラック汚染布と酸化鉄汚染布の中間的な洗浄挙動であった。

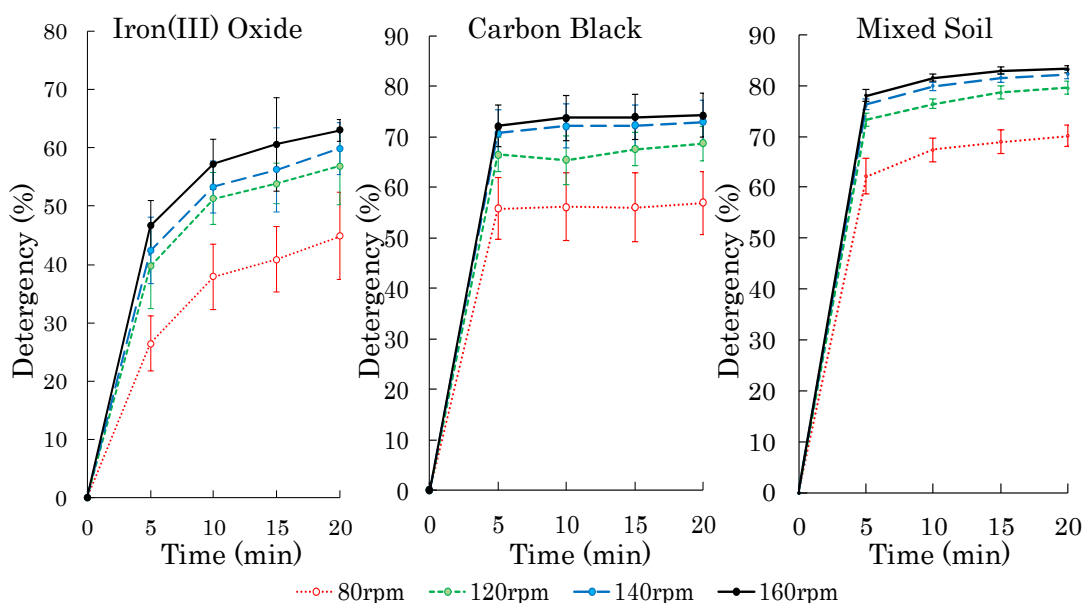


Fig. 6-1 Time dependent detergency curves for iron (III) oxide soiled fabric, carbon black soiled fabric and commercially available soiled fabric (mixed soil) at the agitation of 80, 120, 140 and 160 rpm; washing test was conducted with a tergometer at 30 °C; error bars show standard deviation..

μ_{rl} の計算時、市販の人工汚染布（混合汚れ）の場合は $\sigma_{rl}=0.20$ 、今回洗浄実験を行った Fe_2O_3 汚染布の場合は $\sigma_{rl}=0.47$ 、文献データを使用して再計算した Fe_2O_3 汚染布の場合は $\sigma_{rl}=0.39$ 、今回洗浄実験を行ったカーボンブラック汚染布の場合は $\sigma_{rl}=0.06$ 、文献データを使用

して再計算したカーボンブラック汚染布の場合は $\sigma_{rl}=0.15$ 、文献データを使用して再計算したスタン IV 汚染布の場合は $\sigma_{rl}= 1.08$ 、文献データを使用して再計算したダイレクトレッド 79 汚染布の場合は $\sigma_{rl}= 0.93$ とした。計算された μ_{rl} の値を攪拌速度に対してプロットすると、攪拌が増加するにつれて μ_{rl} が増加する傾向が認められたが、汚れの種類によって変化の仕方が異なった (Fig. 6-2a)。 μ_{rl} の絶対値は、汚れの付着力の平均値を 0 として相対的に求めたものであり、汚れの種類によって付着力は異なると考えられるので、 μ_{rl} の絶対値を比較しても意味がない。重要なポイントは、攪拌力が 80rpm から 160rpm に変化する際の洗浄力の変化の過程である。

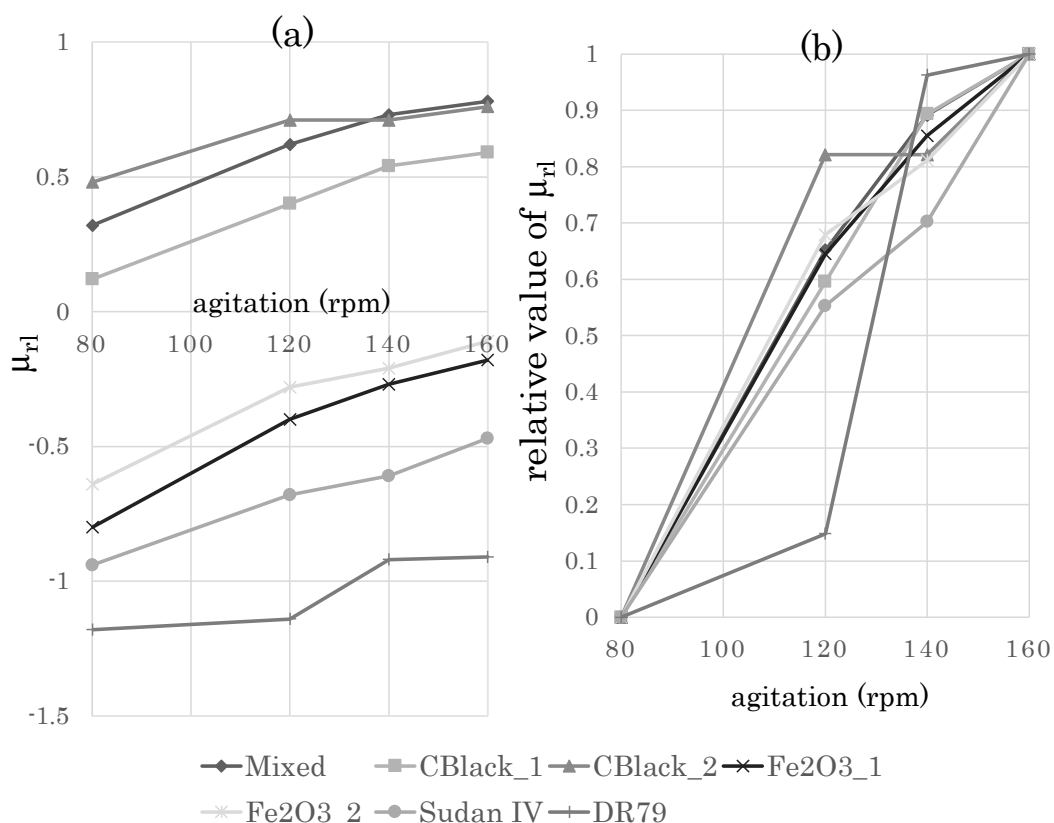


Fig. 6-2 Changes in parameter μ_{rl} (a) and the relative values (b) due to agitation of a tergotometer; Mixed: commercially available artificially soiled fabric tested this time; CBlack_1: carbon black soiled fabric tested this time; CBlack_2: recalculation of literature data of carbon black soiled fabric; Fe₂O₃_1: Iron (III) oxide soiled fabric tested this time; Fe₂O₃_2: recalculation of literature data for iron (III) oxide soiled fabric; Sudan IV: recalculation of literature data for Sudan IV soiled fabric, DR79: recalculation of literature data for Direct Red 79 soiled fabric.

80 rpm での μ_{rl} が 0 で、160 rpm での μ_{rl} が 1 であると仮定して、120rpm と 140rpm での μ_{rl} の相対値を Fig. 6-2b にプロットした。その中で、ダイレクトレッド 79 は 120rpm と 140rpm

の差が大きく、機械的な力の影響を表現するには不自然な傾向である。また、カーボンブラックの文献値も 120rpm から 160rpm への変化はほとんどなく、他の値とはかなり異なる傾向となった。さらに、カーボンブラックの文献値 (0.15) から計算された σ_{rl} と文献データ (0.06) から計算された値との差は比較的大きかった。

酸化鉄 (III) 汚染布の再計算された σ_{rl} 値と再実験で得られた σ_{rl} 値はそれぞれ 0.39 と 0.47 であり μ_{rl} 値にも違いがあるが、ほとんど重なっている。さらに、市販の人工汚染布の洗浄によって得られた値も、酸化鉄 (III) 汚れの洗浄結果と重なっている。

今回再テストされたカーボンブラック汚染布の洗浄結果も、Fig. 6-2b の酸化鉄汚れの洗浄結果に近い傾向を示しているが、 σ_{rl} は非常に低かった (0.06)。カーボンブラックの染みは、界面活性剤水溶液と接触すると、すすいで乾燥させてから再度洗浄しても除去しにくい傾向がある²⁹⁾。したがって、確率密度関数法のカーボンブラック汚れ布への適用性を調べた。確認試験は、弱い条件と強い条件の 2 つの条件で洗浄する手法³⁰⁻³²⁾で行った。

その結果、実験値と弱条件後の強条件での洗浄で得られた計算値との間に大きな差異が見られました (Fig. 6-3)。したがって、カーボンブラック汚れ布は、1 回目または 2 回目以降の洗浄の状態によって効果が大きく変化するため、確率密度関数法による機械力と化学的作用の相互作用の観察には適さないと判断した。

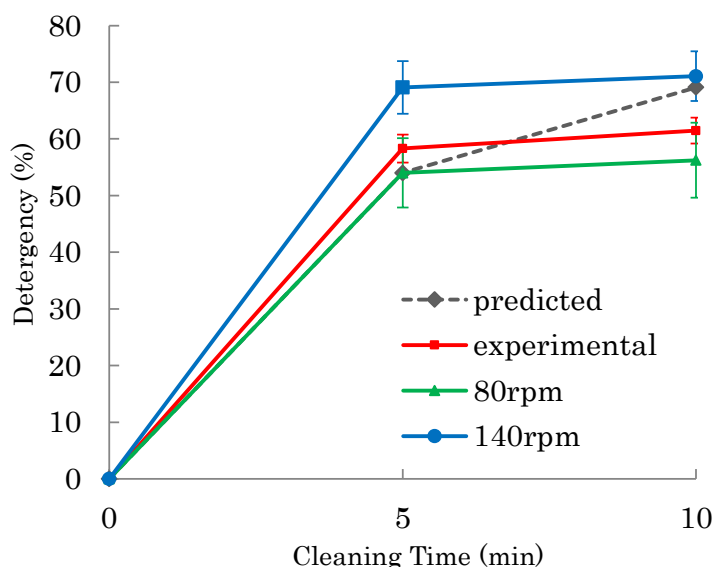


Fig. 6-3 Comparison of experimental and calculated values obtained by conducting two repetitive cleaning under two different cleaning conditions using a carbon black soiled fabric; washing test was conducted with a tergotometer at 30 °C; error bars show standard deviation obtained from 2 sets of washing test with 5 soiled fabrics.

以上の理由から、機械力と化学力の相互作用を観察するための以下の実験では、酸化鉄

(III) 汚染布、スダン IV 汚染布、湿式人工汚染布の 3 種類を使用することとした。また、攪拌速度が 120rpm を超えると機械的効果の増加率が低下する傾向にあるため、機械力条件として 60rpm、90rpm、120rpm の 3 段階の攪拌速度を採用した。一般的な洗濯機の機械力は、ターゲットメータの 100~120rpm の攪拌力に相当するとされているが、それ以上機械力を増しても洗浄力はそれほど上がらないであろうことが予測された。

3-2. 酸化鉄汚染布の洗浄における機械力と pH 効果の相互作用

pH と機械力を変えて酸化鉄 (III) 汚染布を洗浄した結果、pH と機械力の両方で洗浄効率が向上することが確認された。確率密度関数法を使用してこの洗浄結果を解析すると Table 6-1 に示すパラメータ値が得られた。 σ_{rl} は、ほぼ 0.50~0.70 の値が得られたが、特に規則性が見られず、洗浄条件による σ_{rl} の変動が少ないため μ_{rl} の計算には一定の σ_{rl} 値 0.60 を使用することとした。すると、機械力や pH とともに μ_{rl} (0.60) が増加し、特に機械力の影響が大きいことが明らかになった。

Table 6-1 Calculated σ_{rl} and μ_{rl} obtained from cleaning test of iron (III) oxide soiled fabric varying pH and agitation; μ_{rl} (0.60) was calculated assuming $\sigma_{rl} = 0.60$.

pH	agitation	σ_{rl}	μ_{rl}	$\mu_{rl}(0.60)$
pH 4	60 rpm	0.59	-0.89	-0.90
	90 rpm	0.66	-0.54	-0.50
	120 rpm	0.52	-0.15	-0.19
pH 7	60 rpm	0.68	-0.81	-0.75
	90 rpm	0.66	-0.46	-0.42
	120 rpm	0.50	-0.02	-0.07
pH 10	60 rpm	0.70	-0.79	-0.71
	90 rpm	0.63	-0.39	-0.37
	120 rpm	0.48	0.06	0.00

続いて、pH と攪拌を変化させることによって得られる洗浄力の増加をそれぞれ ΔX と ΔY と定義し、両方のパラメータを増加させたときの $\Delta\mu_{rl}$ を $\Delta(X+Y)$ と定義した。次に、 $\Delta X + \Delta Y$ の計算値と実験値 $\Delta(X+Y)$ を比較した (Table 6-2)。そして、2 つの条件のすべての組み合わせの計算値と実験値を比較した結果、以前のレポート (第 4 章、第 5 章) から改善された方法であることがわかった。 $\Delta X + \Delta Y$ と $\Delta(X+Y)$ はほぼ近かった。したがって、pH と攪拌効果の間に付加法則が観察され、2 つの洗浄要素間の相互作用は相加効果であると判断された。

Table 6-2 Interaction between pH effect (ΔX) and agitation effect (ΔY) in cleaning of iron (III) oxide

soiled fabric.

transition		ΔX	ΔY	$\Delta X + \Delta Y$	$\Delta(X+Y)$
pH 4 60 rpm	→ pH 7 90 rpm	0.15	0.40	0.55	0.48
pH 4 90 rpm	→ pH 7 120 rpm	0.08	0.31	0.39	0.43
pH 7 60 rpm	→ pH 10 90 rpm	0.04	0.33	0.37	0.38
pH 7 90 rpm	→ pH10 120 rpm	0.05	0.33	0.38	0.42
pH 4 60 rpm	→ pH 10 90 rpm	0.19	0.40	0.59	0.53
pH 4 90 rpm	→ pH 10 120 rpm	0.13	0.31	0.44	0.50
pH 4 60 rpm	→ pH7 120 rpm	0.15	0.71	0.86	0.83
pH 7 60 rpm	→ pH 10 120rpm	0.04	0.66	0.70	0.75
pH 4 60 rpm	→ pH 10 120 rpm	0.19	0.71	0.90	0.90

3-3. スダン IV 汚染布の洗浄における界面活性剤濃度と機械力の相互作用

スダン IV の汚れた布を SDS 濃度と機械力を変えて洗浄した結果、SDS 濃度と機械力とともに洗浄効率が上がる傾向がみられた。この洗浄結果を確率密度関数法を用いて分析したところ、Table 6-3 に示すパラメーター値が得られた。 σ_{rl} の値は 0.89 から 3.43 の範囲内であり、機械力が増加するにつれて σ_{rl} は減少した。 σ_{rl} は時間依存曲線の曲率に関係するが、 σ_{rl} が大きいと洗浄効率が低く、洗浄曲線の初期状態で σ_{rl} を計算したことになる。攪拌力の大きさによって洗浄メカニズムが大きく異なる可能性は低いため、今回も σ_{rl} を一定値として μ_{rl} を算出することにした。その結果、SDS 濃度と攪拌により μ_{rl} (2.00) が増加することが観察された。SDS の臨界ミセル濃度 (CMC) は約 3 g/L であったため、CMC の濃度の 1/2、1、および 5 倍の濃度での洗浄効率を比較したところ、攪拌効果以上の濃度効果が得られることが分かった。

Table 6-3 Calculated σ_{rl} and μ_{rl} obtained from cleaning test of Sudan IV soiled fabric varying SDS concentration and agitation; $\mu_{rl}(2.00)$ was calculated assuming $\sigma_{rl} = 2.00$.

SDS Conc.	agitation	σ_{rl}	μ_{rl}	$\mu_{rl}(2.00)$
1.5 g/L	60 rpm	2.56	-5.00	-4.05
	90 rpm	2.82	-5.00	-3.71
	120 rpm	1.32	-2.21	-3.08
3.0 g/L	60 rpm	2.95	-5.00	-3.60
	90 rpm	1.79	-2.76	-3.03
	120 rpm	1.16	-1.65	-2.58
15.0 g/L	60 rpm	3.43	-4.75	-2.91
	90 rpm	1.29	-1.69	-2.50
	120 rpm	0.89	-1.06	-2.10

続いて、 $\Delta X + \Delta Y$ と $\Delta(X+Y)$ を比較し、SDS 濃度と攪拌を変更することによって得られた $\Delta\mu_{rl}$ の増加をそれぞれ ΔX と ΔY と定義し、両方のパラメーターを増加させたときの $\Delta\mu_{rl}$ を $\Delta(X+Y)$ (Table 6-4) とすると、 $\Delta X + \Delta Y$ は $\Delta(X+Y)$ に比較的近いことがわかった。また、実験値と計算値の差については特に傾向は見られなかった。したがって、攪拌効果と SDS 濃度効果の間に付加規則が認められ、両方の効果の洗浄条件で相加効果が発生したと推定された。

Table 6-4 Interaction between SDS concentration effect (ΔX) and agitation effect (ΔY) in cleaning of Sudan IV soiled fabric.

transition			ΔX	ΔY	$\Delta X + \Delta Y$	$\Delta(X+Y)$
1.5 g/L 60 rpm	→	3.0 g/L 90 rpm	0.45	0.34	0.79	1.02
1.5 g/L 90 rpm	→	3.0 g/L 120 rpm	0.68	0.63	1.31	1.13
3.0 g/L 60 rpm	→	15.0 g/L 90 rpm	0.69	0.57	1.26	1.10
3.0 g/L 90 rpm	→	15.0 g/L 120 rpm	0.53	0.45	0.98	0.93
1.5 g/L 60 rpm	→	15.0 g/L 90 rpm	1.14	0.34	1.48	1.55

1.5 g/L 90 rpm	→	15.0 g/L 120 rpm	1.21	0.63	1.84	1.61
1.5 g/L 60 rpm	→	3.0 g/L 120 rpm	0.45	0.97	1.42	1.46
3.0 g/L 60 rpm	→	15.0 g/L 120 rpm	0.69	1.02	1.71	1.50
1.5 g/L 60 rpm	→	15.0 g/L 120 rpm	1.14	0.97	2.11	1.95

3-4. 複合汚れを含む人工汚染布の洗浄における pH と機械力の相互作用

複合汚れを含んだ人工汚染布を pH と機械力を変えて洗浄した結果、pH と機械力が大きくなると洗浄効率が上がる傾向がみられた。確率密度関数法を使用してこの洗浄結果を解析すると Table 6-5 に示すパラメーター値が得られた。 σ_{rl} の値は 0.19 から 0.31 の範囲内であり、攪拌速度が増加するにつれて σ_{rl} はわずかに増加したが、その変動は小さかった。したがって、 μ_{rl} は 0.24 の定数 σ_{rl} を使用して計算することとした。その結果、 μ_{rl} (0.24) は機械的な力と pH とともに増加し、酸化鉄汚染布の洗浄と同様に特に機械力の影響が大きいことが確認された。

Table 6-5 Calculated σ_{rl} and μ_{rl} obtained from cleaning test of artificial soiled fabric (mixed stain type) varying pH and agitation; μ_{rl} (0.24) was calculated assuming $\sigma_{rl} = 0.24$.

pH	agitation	σ_{rl}	μ_{rl}	$\mu_{rl}(0.24)$
pH 4	60 rpm	0.26	0.08	0.09
	90 rpm	0.27	0.32	0.33
	120 rpm	0.31	0.40	0.43
pH 7	60 rpm	0.19	0.16	0.13
	90 rpm	0.21	0.37	0.36
	120 rpm	0.26	0.46	0.47
pH 10	60 rpm	0.19	0.22	0.19
	90 rpm	0.23	0.43	0.42
	120 rpm	0.25	0.50	0.50

続いて、 $\Delta X + \Delta Y$ と $\Delta(X+Y)$ を比較し、pH と攪拌を変更することによって得られる洗浄力の増加をそれぞれ ΔX と ΔY と定義し、両方のパラメーターを増加させたときの $\Delta\mu_{rl}$ を $\Delta(X+Y)$ と定義した。そして $\Delta X + \Delta Y$ の計算値を $\Delta(X+Y)$ の実験値と比較すると両者が近い値であることが分かった (Table 6-6)。また、実験値と計算値の差について特定の傾向は見ら

れなかった。そのため、市販の人工汚染布の洗浄では、pH と攪拌効果の間に加法則が成立し、相加効果が成立していると推定された。

Table 6-6 Interaction between pH effect (ΔX) and agitation effect (ΔY) in cleaning of artificial soiled fabric (mixed stain type).

transition			ΔX	ΔY	$\Delta X + \Delta Y$	$\Delta(X+Y)$
pH 4 60 rpm	→	pH 7 90 rpm	0.04	0.24	0.28	0.27
pH 4 90 rpm	→	pH 7 120 rpm	0.03	0.10	0.13	0.14
pH 7 60 rpm	→	pH 10 90 rpm	0.06	0.23	0.29	0.29
pH 7 90 rpm	→	pH 10 120 rpm	0.06	0.11	0.17	0.14
pH 4 60 rpm	→	pH 10 90 rpm	0.10	0.24	0.34	0.33
pH 4 90 rpm	→	pH 10 120 rpm	0.09	0.10	0.19	0.17
pH 4 60 rpm	→	pH 7 120 rpm	0.04	0.38	0.42	0.38
pH 7 60 rpm	→	pH 10 120 rpm	0.06	0.34	0.40	0.37
pH 4 60 rpm	→	pH 10 120 rpm	0.10	0.34	0.44	0.41

この人工汚染布は、タンパク質、赤みがかった黄色の土壌、カーボンブラックの6つの油性成分で構成されているが、表面反射率は主としてカーボンブラックの残留状態を反映していると考えられる。実験結果では、 σ_H の値は固体粒子汚れの脱着効果が観察される範囲内 (σ_H : 0.01-0.6) であり、攪拌力の効果は pH の効果よりも顕著であった。従って、この人工汚染布の挙動は、固体粒子汚染布の挙動と類似していると推定された。

4.結 言

これまで、洗浄現象の相互作用を、相加効果、相乗効果、相殺効果で別々に判断する方法はなかった。これは、洗浄力 (%) が、洗浄力自体との明確な線形関係を示すものではないためである。この論文では、確率密度関数法を使用して、洗浄力を表すインデックスを定義

し、そこから相互作用を決定した。その結果、機械力と化学作用の相互作用が相加効果であることがわかった (Fig. 6-4)。第 5 章では、脂肪酸汚れの洗浄において、温度効果と pH 効果の相乗効果が見られたケースを示した。ただし、本章の結果を含む大部分のデータは、2 つの洗浄要素間の相加効果を示している。特に機械力は、pH 効果、界面活性剤濃度効果、または他の化学的効果などの他の要因と特定の影響を与える可能性が低い洗浄要因の 1 つであると判断できる。

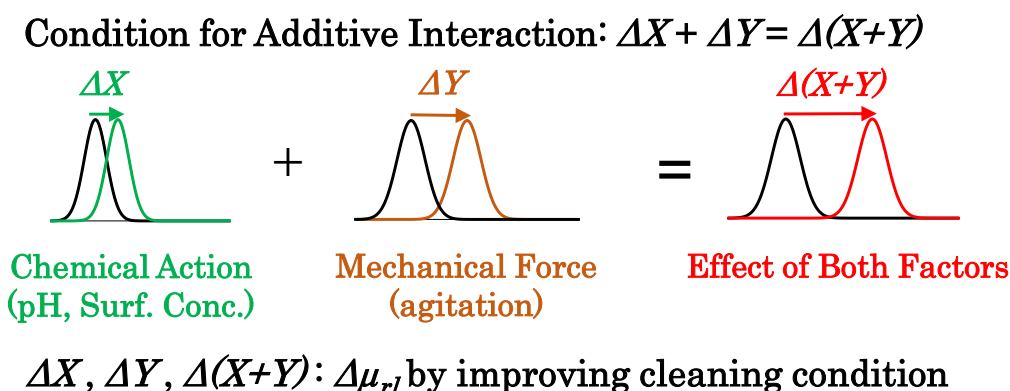


Fig. 6-4 Requirement for additive interaction between chemical action and mechanical force in cleaning phenomenon analyzed by Probability Density Functional Method.

5. 文献

- 1) Lee, A., Seo, M.H., Yang, S., Koh, J. and Kim, H., The effects of mechanical actions on washing efficiency. *Fibers and Polymers*, Vol.9, 101-106(2008)
- 2) Yun, C., Park, S. & Park, C.H., The effect of fabric movement on washing performance in a front-loading washer, *Textile Research Journal*, Vol.83, 1786-1795(2013)
- 3) Cho, Y., Yun, C. & Park, C.H., The effect of fabric movement on washing performance in a front-loading washer IV: under 3.25-kg laundry load condition, *Textile Research Journal*, Vol.87, 1071-1080(2017)
- 4) Bueno, L., Laso, C., Amador, C. & Bakalis, S., Modelling the kinetics of stain removal from knitted cotton fabrics in a commercial Front Loader Washing Machine (FLWM), *Chemical Engineering Science*, Vol.200, 176-185(2019)
- 5) Cai, G., Guo, L., Ge, H. & Wang J. (2016) A Facile Method for a Quantitative Study of the Mechanical Force Impact on Fabric Dye Loss During Domestic Washing, *Journal of Surfactants and Detergents*, 19, 901-907.
- 6) Ushida, A., Hasegawa, T., Takahashi, N., Nakajima, T., Murao, S., Narumi, T. & Uchiyama, H., Effect of Mixed Nanobubble and Microbubble Liquids on the Washing Rate of Cloth in an Alternating Flow, *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol.15, 695-702(2012)

- 7) Roosmalen, M.J.E.v., Diggelen, M,v., Woerlee, G.F. & Witkamp, G.J., Dry-cleaning with high-pressure carbon dioxide -the influence of mechanical action on washing-results, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol.27, 97-108. (2003)
- 8) Maisonhaute, E, Prado, C., White, P.C. & Compton, R.G., Surface acoustic cavitation understood via nanosecond electrochemistry. Part III: shear stress in ultrasonic cleaning, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol.9, 297-303 (2002)
- 9) Li, H., Wang, Y. and Hu, Y., Spectrometric determination of detergency of laundry detergents using Sudan Red IV as label, *Tenside Surfactants Detergents*, Vol.43, 295-298 (2006)
- 10) Cao, Q.B., Cheng, J.H., Feng, Q.C., Wen, S.M. & Luo, B., Surface cleaning and oxidative effects of ultrasonication on the flotation of oxidized pyrite, *Powder Technology*, Vol.122, 388-396 (2016)
- 11) Quain, D.E., Draught beer hygiene: cleaning of dispense tap nozzles, *Journal of the Institute of Brewing*, Vol.122, 388-396 (2016)
- 12) Perez-Mohedano, R., Letzelter, N. & Bakalis, S., Integrated model for the prediction of cleaning profiles inside an automatic dishwasher. *Journal of Food Engineering*, Vol.196, 101-112(2017)
- 13) Gerhards, C., Schramm, M. & Schmid, A., Use of the Weibull distribution function for describing cleaning kinetics of high pressure water jets in food industry, *Journal of Food Engineering*, Vol.253, 21-26(2019)
- 14) Yuan, Z.W., Zheng, P., Wen, Q. & He, Y., Chemical kinetics mechanism for chemical mechanical polishing diamond and its related hard-inert materials. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol.95, 1715-1727(2018)
- 15) Xu, Q.Z., & Chen, L., A Material Removal Rate Model for Aluminum Gate Chemical Mechanical Planarization, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Vol.8, 101-107(2015)
- 16) Gao, F., & Liang, H., Material removal mechanisms in electrochemical-mechanical polishing of tantalum, *Electrochimica Acta*, Vol.54, 6808-6815(2009)
- 17) Lim, M.S., Heide, P.A.W.v.d., Perry, S.S., Galloway, H.C. & Koeck, D.C., Microscopic investigations of chemo-mechanical polishing of tungsten, *Thin Solid Films*, Vol.457, 346-353(2004)
- 18) Faille, C., Bénézech, T., Blél, W., Ronse, A., Ronse, G., Clarisse, M. & Slomianny, C., Role of mechanical vs. chemical action in the removal of adherent Bacillus spores during CIP procedures, *Food Microbiology*, Vol.33, 149-157 (2013)
- 19) Tango, C.N., Khan, I., Kounkeu, P.F.N., Momna, R., Hussain, M.S. & Oh, D.H., Slightly acidic electrolyzed water combined with chemical and physical treatments to decontaminate bacteria on fresh fruits. *Food Microbiology*, Vol.67, 97-105(2017)
- 20) Bénézech, T. & Faille, C., Two-phase kinetics of biofilm removal during CIP. Respective roles of mechanical and chemical effects on the detachment of single cells vs cell clusters from a Pseudomonas fluorescens biofilm, *Journal of Food Engineering*, Vol.219, 121-128(2018)
- 21) Du, C.Z., Wang, C.Y., Sui, J.B. & Zheng, L.J., Enhancing Staphylococcus aureus sterilization of

- stainless steel by the synergistic effect of surface structure and physical washing, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, Vol.**197**, 111393(2021)
- 22) Ruslim, F., Hoffner, B., Nirschl, H. & Stahl, W., Evaluation of pathways for washing soluble solids, *Chemical Engineering Research & Design*, Vol.**87**, 1075-1084(2009)
- 23) Yiantsios, S.G. & Karabelas, A.J., Fouling of Tube Surfaces - Modeling of Removal Kinetics, *AIChE Journal*, Vol.**40**, 1804-1813(1994)
- 24) Sogaard, K., Laursen, B., Jensen, B.R. & Sjøgaard, G., Dynamic loads on the upper extremities during two different floor cleaning methods, *Clinical Biomechanics*, Vol.**16**, 866-879 (2001)
- 25) Kashiwa, I., Hirabayashi, T., Tsunoda, T. & Oba, Y. (1971) Study of detergency. XVI. Physico-chemical and mechanical actions in washing process, *Journal of Japan Oil Chemist's Society*, Vol.**20**, 304-309.
- 26) Woo, J.H., Kim, J. & Park, C.H., Contributing ratio of the mechanical and the physicochemical actions to washing efficiency of mineral oil and protein soils, *Fibers and Polymers*, Vol.**15**, 645-652(2014)
- 27) Han, H.R., Chung, S.E., Kim, J. & Park, C.H., Mechanical and physicochemical contribution in removal of different soil types on cotton fabric. *Textile Research Journal*, Vol.**85**, 2009-2019(2015)
- 28) Caparros, C., Lant, N., Smets, J. & Cavaco-Paulo, A., Effects of adsorption properties and mechanical agitation of two detergent cellulases towards cotton cellulose, *Biocatalysis and Biotransformation*, Vol.**30**, 260-271(2012)
- 29) A. Fujimoto, M. Oya, Analysis of cleaning process for several kinds of soil by probability density function method, *J. Oleo Sci.*, Vol.**66**, 1109-1120 (2017)
- 30) Y. Ishikawa, S. Orito, M. Oya, Washing efficiency analysis based on a concept of statistical distribution. *J. Oleo Sci.*, Vol.**55**, 511-519(2006)
- 31) Y. Ishikawa, S. Orito, M. Oya, Statistical analysis of washing efficiency for solid particle soil, *J. Oleo Sci.*, Vol.**56**, 163-168(2007)
- 32) Y. Ishikawa, M. Oya, Application of statistical analysis to mixed soil detergency, *J. Oleo Sci.*, Vol.**57**, 99-105(2008)

第7章 総括

1. 本論文の総括

本研究では、洗浄における確率密度関数法で用いる2つのパラメーター μ_H と σ_H のうち、主として μ_H に着目し、洗浄力を表す指標としての可能性や、2つの洗浄要素間の相互作用が相加効果・相乗効果・相殺効果のいずれに相当するかを判定するツールとしての可能性について検討した。

第1章では洗浄分野の研究において「洗浄力」を表す指標の必要性と、洗浄速度論を中心とする関連研究、そして洗浄力を表現する上での確率密度関数法の可能性とこれまでの研究成果等についてまとめた。

第2章では確率密度関数法の理論的背景を説明するとともに、洗浄メカニズムに関連する σ_H と洗浄力に関連する μ_H の2つのパラメーターにより洗浄力を表す概念について説明した。更に、計算用に開発されたPCアプリケーションの概要と、確率密度関数法によって2つの洗浄要素間の相互作用が相加効果、相乗効果、相殺効果のいずれになるかを判定する手法についても説明した。

第3章では、酸化鉄(III)粒子、カーボンブラック、ヘモグロビン、油性染料の各汚染布と湿式人工汚染布を試料とし、各種市販洗剤とアルカリ剤の洗浄実験結果を確率密度関数法で解析した。まず5分間×4回の洗浄を5種の洗剤類に対して行い、 σ_H と μ_H を求めた。洗浄力比較のため σ_H を固定して20種の洗剤類 μ_H を求め、pH、界面活性剤濃度、表面張力等との相関性を求めた。その結果、酸化鉄、カーボンブラック、油性染料は界面活性剤濃度と正の相関性を、表面張力と負の相関性を示し、ヘモグロビンと湿式人工汚染布はpHと正の相関性を示した。また各洗剤類の洗浄特性を把握するのに有益なデータを得ることができた。よって、確率密度関数法は市販洗剤の洗浄性能の特徴を把握するのに役立つツールになり得ると考えられた。

第4章では血液の構成タンパク質であるヘモグロビンをモデル汚れとして用い、2つの洗浄要素間の相互作用について検討した。一定量のヘモグロビン溶液を布にしみ込ませて乾燥し、蒸気処理をしたものを試料に用いて洗浄試験を行った。その結果、 σ_H の値から、ヘモグロビンが溶解作用によって除去されることが確認できた。またpH上昇、SDS濃度上昇、温度上昇によって μ_H が大きくなった。 μ_H に関して、pHまたはSDS濃度の効果を ΔX 、温度効果を ΔY 、両者を高めた時の効果を $\Delta(X+Y)$ とすると、 $\Delta X + \Delta Y = \Delta(X+Y)$ の関係が成立した。よって、pHの効果と温度効果、およびSDS濃度の効果と温度効果の間には相加作用の関係にあることが分かった。

第5章では皮脂汚れの主成分である脂肪酸をモデル汚れとして付着させた汚染布を用い、2つの洗浄要素間の相互作用について検討した。脂肪酸にはトレーサーとして油性色素を混合し、界面活性剤としてSDSを用いてターゲットメータで洗浄し、機械力とpH効果、および

温度効果と pH 効果の相互作用について検討した。単独での μ_{rl} の増大を ΔX 、 ΔY としたとき、両者の増大時の μ_{rl} の増大分 $\Delta (X+Y)$ と $\Delta X + \Delta Y$ を比較して相互作用を判定した。その結果、脂肪酸汚れの洗浄は機械力の効果と pH の効果に関しては相加効果が認められたが、温度効果と pH の効果の間には相乗作用が認められた。これは μ_{rl} の $1/T$ に対するプロット、及び位相差顕微鏡による観察でも裏付けられた。

第 6 章では確率密度関数法を使用して、洗浄における機械的力と化学的作用の相互作用について検討した。汚染サンプルとして、酸化鉄 (III) 汚染布、スダン IV 汚染布、および混合汚れを含む湿式人工汚染布を使用し、ターゴトメータで洗浄した。相互作用は 2 つの条件下で得られた μ_{rl} の差である $\Delta\mu_{rl}$ を使用して判断した。その結果、酸化鉄 (III) 汚染布と市販の人工汚染布の洗浄において、機械力と pH 効果の相加効果が確認された。またスダン IV 汚染布の洗浄において機械力と界面活性剤濃度の相加効果が確認された。よって、洗浄における機械的作用と化学的作用の間に相加効果が確立されることが多いと推定された。

2. 今後の展望

本研究での前提である正規分布は、熱力学的な側面からの理論構築は十分でなく、またその実験数もまだ少ない状態である。相加性・相乗性など、本研究の結果について、どの程度の範囲・条件で検討できるものなのかについても、本研究のみでは明らかではない。今後は、さらなる実験データの蓄積および熱力学的な側面からの理論構築が必要だと考える。

本研究では μ_{rl} の比較のために σ_{rl} を一定値としたが、本来洗浄メカニズムが異なるものについて比較することは望ましくない。なので、今後は σ_{rl} の値の幅が狭くなる条件での比較をする、メカニズムの変化が起こる条件や起こっている事象について実際観察し評価するなどについての研究を検討したいと考えている。

本研究の成果では、2 つの洗浄要素間において相加作用が多くみられることが推定されたが、洗浄現象において学術的に興味深く、また実用面でも役立つのは相乗効果が得られる洗浄条件である。今後は実際の洗浄剤開発や洗浄装置開発等に活かしていくことが期待され、例えば、界面活性剤と組み合わせることでより高い性能を発揮する酵素や漂白剤成分などを探索する際に役立てられるものと期待される。特に洗浄効率と安全性について重視される医療分野の洗浄の研究を進めるうえで役に立つと考える。また、機械作用と化学作用をより有効に活かすための洗浄システムの開発等にも役立てられるものと考えられる。従来から洗剤や洗浄装置の開発は経験論的なステップによるものが大多数を占めてきたが、本研究の成果である確率密度関数法の活用法を発展させ、種々の分野での洗浄技術開発をより効率よく進めていくツールとして役立てていくことが期待される。

謝 辞

本研究の実施・論文作成においてご指導賜りました横浜国立大学教授大矢勝先生、および共同研究者としてご支援頂いた大矢研究室の谷口庸介氏、宮本かれん氏、および佐藤勇矢氏、研究協力者としてご支援頂いた執行恵美氏、羽田結奈氏、および井上万葉子氏に対して深謝いたします。

また学位論文審査において、主査をお引き受け頂きました横浜国立大学大学院環境情報研究院教授 中井里史先生をはじめ、審査委員をご担当頂きました荒牧賢治先生、亀屋隆志先生、小林剛先生、松本真哉先生におかれましては、本論文の予備審査会および公聴会にて、非常に貴重なご意見を頂きました。本論文をまとめるためのご助言のみならず、今後研究を続けていく上での大きな課題を発見することが出来ました。心より深謝致します。