

博士論文

住宅設備材料表面における
真菌の資化性に寄与する
汚れの実態把握と
その汚れの制御に関する研究

A study on accumulation and removal characteristics of
dirt inducing fungal growth on the resin surface of
household equipment

国立大学法人 横浜国立大学大学院
環境情報学府

古賀 遼
Ryo Koga

2018年3月

目次

目次.....	i
第1章 緒論.....	1
1. 背景.....	2
1-1 はじめに.....	2
2. 日本国内の浴室の動向.....	2
2-1 日本の住宅と浴室、浴槽の変遷.....	2
2-2 ユニットバスについて.....	4
3. 室内環境と真菌（真菌）.....	5
3-1 室内環境における微生物.....	5
3-2 浴室内の真菌が与える影響と規制について.....	6
3-3 浴室内の真菌の実態調査.....	8
3-4 真菌の増殖因子.....	9
3-4-1 真菌の資化性.....	9
3-4-2 水分の利用.....	10
3-6 水まわり材表面と汚れの付着について.....	11
3-6-1 水まわり部材とその表面について.....	11
3-6-2 表面への付着について.....	12
3-6-3 表面への微生物の付着について.....	13
4. 対策技術.....	14
4-1 対策技術全般.....	14
4-2 水分制御.....	15
4-3 清掃.....	15
4-4 材料表面改質.....	16
5. 本論分の目的及び構成.....	17
5-1 既往研究の問題点と本研究の位置づけ.....	17

5-2	本論文の構成.....	17
5-3	博士論文を構成する論文など.....	18
第2章	分析・評価装置概説.....	20
1.	はじめに.....	21
2.	フーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR)	21
2-1	赤外線と赤外吸収.....	21
2-2	装置構成.....	22
2-3	測定法.....	24
3.	共焦点走査型レーザー顕微鏡.....	27
4.	光沢度計.....	30
5.	接触角測定と表面エネルギー.....	31
6.	まとめ.....	33
第3章	浴室材料表面における汚れ濃度の実態把握と真菌増殖への寄与.....	34
1.	はじめに.....	35
2.	方法.....	36
2.1	サンプリング.....	36
2.2	測定前処理と分析条件.....	37
2.3	汚れ成分の資化性評価試験.....	37
3.	結果および考察.....	38
3.1	浴室内汚れ及び真菌濃度の実態把握結果.....	38
3.2	浴室内汚れ濃度及び部位ごとの構成比の傾向.....	40
3.3	浴室内の部位ごとの真菌濃度と濃度及び部位ごとの汚れ構成成分間の相関.....	41
3.4	汚れ成分の資化度の検討.....	42
3.5	汚れ成分の <i>Cladosporium</i> 増殖への寄与について.....	44
4.	まとめ.....	46
第4章	洗面化粧台の汚れ実態把握と汚れの蓄積性.....	49
1.	背景と目的.....	50

2. 洗面化粧台汚れの実態把握	51
2-1 測定サンプル及び測定方法	51
2-2 汚れ濃度結果.....	52
2-3 浴室と洗面化粧台の汚れ濃度比較	52
3. 洗面化粧台汚れのモデル汚染試験.....	53
3-1. 汚れ蓄積実験、測定方法.....	53
3-2 実汚れとの比較結果	53
3-3 モデル試験の妥当性について.....	54
4. モデル汚染試験による汚れの蓄積性評価	55
4-1 汚れ蓄積実験、測定方法	56
4-2 結果（モデル試験による汚れ濃度の経時変化）	56
4-3 モデル汚染試験による洗面化粧台外観の経時変化と汚れとの相関	60
4-4. 汚れ濃度と光沢度の関係について	65
5. 洗面化粧台の残水と汚れ濃度の関係.....	66
5-1. 実験方法.....	66
5-2. 残水量測定結果	67
5-3. 残水率と汚れ濃度.....	67
6. まとめ.....	68
第5章 表面特性の異なる水まわり材料における汚れの蓄積、除去性.....	70
1. 背景と目的.....	71
2. 異なる材料表面における汚れの蓄積傾向.....	71
2-1 サンプル作成と接触角測定	71
2-2 モデル汚染試験	72
2-3 2週間汚れ蓄積試験結果	73
2-4 考察	79
3. 異なる材料表面における汚れ蓄積モデルの構築.....	80
3-1 汚れ蓄積回帰モデルの導入	80

3-2	表面自由エネルギーと付着仕事の算出	80
3-3	回帰モデルの推定結果	81
3-4	回帰モデルの推定結果	84
3-5	考察	85
4.	汚れ堆積-除去繰り返しによる蓄積汚れの評価	89
4-2	3週間汚堆積-除去繰り返し試験結果	89
4-3	3ヶ月間汚れ堆積-除去繰り返し試験結果	99
4-4	考察	103
5	まとめ	104
第6章	総括	107
1.	本論文の総括	108
2.	今後の課題	110
	謝辞	111

第 1 章

緒論

1. 背景

1-1 はじめに

浴室や洗面化粧台、トイレ、キッチンなどの水回りと呼ばれる住宅設備には、ヒトの入浴や排泄行為に伴い残留する成分（以下、汚れ）と水を栄養として、材料表面に細菌や真菌（真菌）などの微生物が増殖することがある。

日本は元来多湿であることと、例えば近年の浴室は、ユニット化が進み高湿度環境が維持されやすい環境にあること、また、ユニットの構成材料として樹脂材料を活用していることから、疎水性の皮脂汚れ等の栄養が付着しやすく、室内環境において特に微生物が増殖しやすい環境にあると考えられる。

また、消費者にとって家庭内で真菌が最も気になる部位との調査結果¹⁾もある。

さらに、WHO は、建物における真菌汚染は臭いや、不快感、喘息やアレルギー、家財の損壊などの観点から対策を講じるべきと報告した²⁾。

そこで、本博士論文では水回り住宅設備を対象に真菌と栄養となる汚れの関係性と、汚れの材料表面への付着機構を明らかにすることで、微生物の栄養となる汚れの材料表面への付着抑制、除去効率の向上を検討していくことを目的としている。

第 1 章では、国内の浴室の動向について概説した上で、室内環境における真菌の存在状態や与える影響、対策技術に関して既往研究をレビューし当該研究分野の問題点を明らかにした上で研究目的を設定した。

2. 日本国内の浴室の動向

2-1 日本の住宅と浴室、浴槽の変遷

Fig. 1-1 に日本国内の住宅着工件数を示す。近年の日本国内の住宅着工件数を見ると、1994 年に 150 万戸程度あった着工件数は、減少傾向にあり、2008 年には 100 万戸を下回る水準で推移している。一方で、住宅の増改築や修繕を行うリフォームは増加傾向を示している。

また、浴槽（ユニットバス）の出荷台数とその内訳（Fig. 1-2）を見ると、1980 年代までは、ステンレス浴槽や主に FRP（Fiber Reinforced Plastic）で製造される樹脂浴槽の比率が 1:1 程度であったが、ユニットバス（Fig. 2 中で浴室ユニットと表記）の比率が徐々に増加しており、Fig. 1-3 に示すように 2015 年においては、国内の出荷の約 90%はユニットバスとなっている。日本国内では新築住宅着工数の減少とリフォームの増加傾向、それに伴う浴室のユニット化がますます進むものと考えられる。

従って、本研究の一般的な浴室空間としてはユニット化されたユニットバスを主眼にお

いて考える。

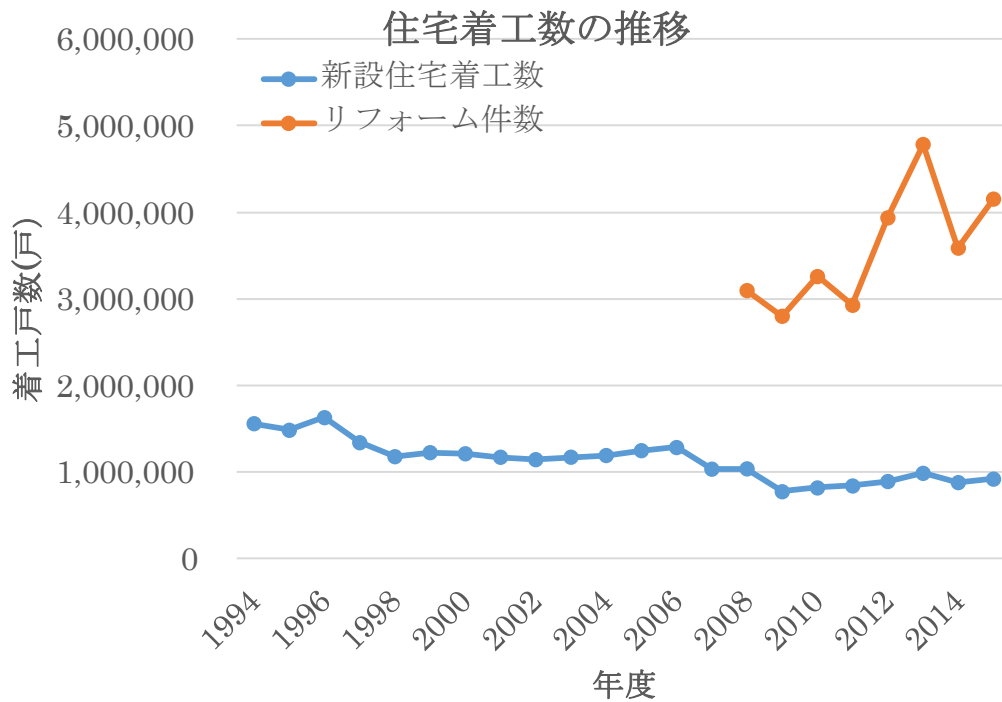


Fig. 1-1 近年の日本の住宅着工数の推移 (国土交通省、建築着工統計調査報告及び建築物リフォーム・リニューアル調査データを基に作成)

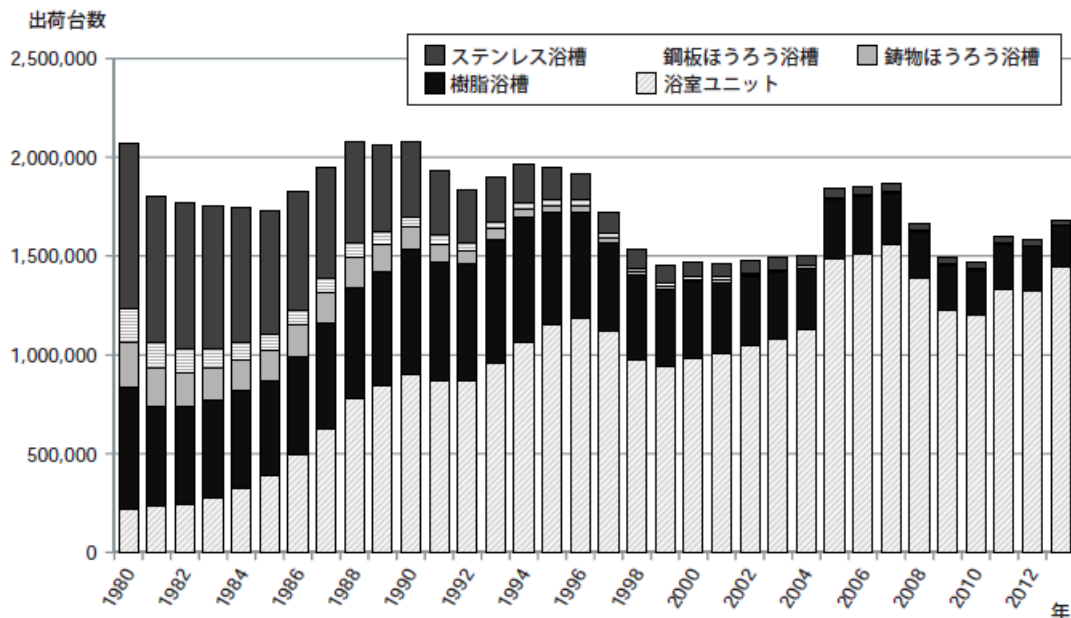


Fig. 1-2 浴槽の出荷台数と出荷形態の変遷 (引用：主要住宅部品における近年の動向と分析 (前編)、村田著、2015.5、p. 31、Fig. 8)

浴槽出荷の内訳(2015年度)

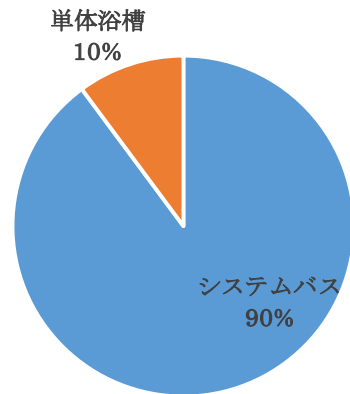


Fig. 1-1 浴槽出荷の内訳 (2015年度) (キッチン・バス工業会自主統計より)

2-2 ユニットバスについて

ユニットバスとは、壁、床、天井などの構成部材を工場で生産・加工し、施工現場では、これらの部材・部品を組み立てるのみで完成させることが可能なユニット化された浴室のことを言う³⁾。防水工事が必要で工期が数週間に及ぶ在来工法と比較し、工期が数日と短いため、近年は Fig.2, 3 で示した通り 90%の出荷がユニットバスとなっている。

また、構成部材の組み合わせにより様々な機能性や意匠性を付与することができる。典型的なユニットバスの構成を Fig. 1-4 に示す。

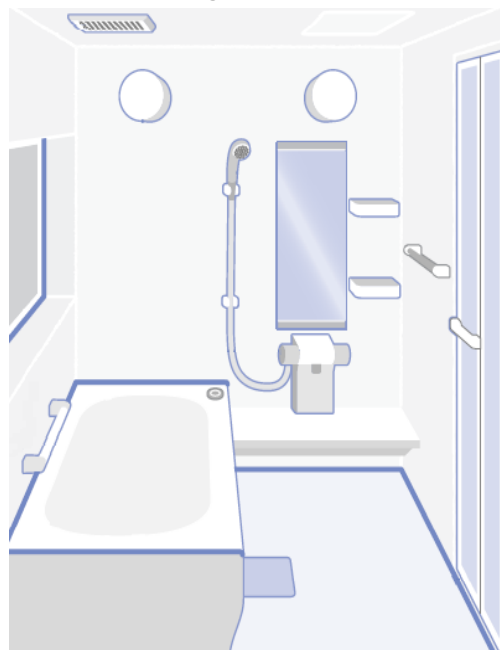


Fig. 1-4 ユニットバスの構成

3. 室内環境と真菌（真菌）

3-1 室内環境における微生物

室内環境において微生物としては、主に原核細胞の細菌、真核細胞の酵母及び真菌を指す。細菌の大きさは数 μm 程度、酵母は $10 \mu\text{m}$ 程度、真菌は胞子の大きさが $10\text{-}100 \mu\text{m}$ で菌糸の大きさが $0.1\text{-}1 \text{ mm}$ 程度の大きさである (Fig. 1-5)。真菌は糸状の菌糸と呼ばれる先端を基材に付着させながら菌糸体を形成しながら成長し、胞子を産生しながら増えていく。

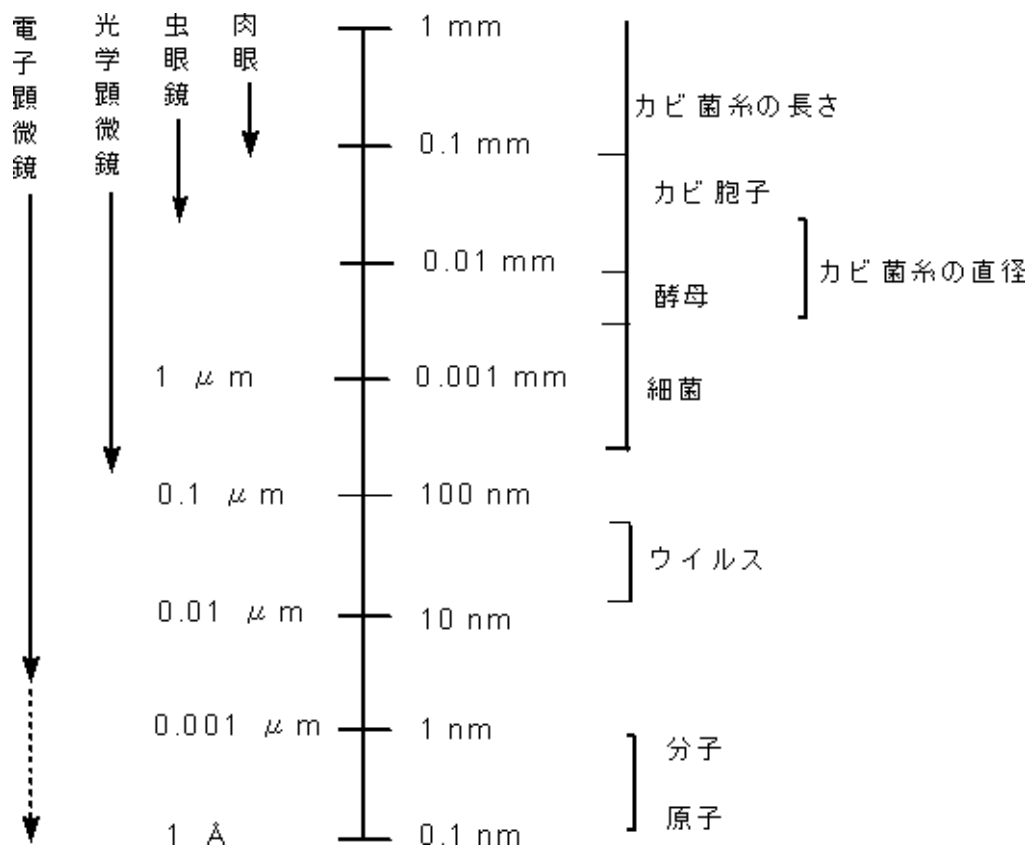


Fig. 1-5 微生物の大きさ

(引用：文部科学省「真菌対策マニュアル」基礎編)

http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/chousa/sonota/003/houkoku/08111918/002.htm

また、Fig. 1-6 に子囊菌類の生活環を示しているが、有性生殖、無性生殖の2種類の生活環が存在し得る。子囊菌は、菌糸体から分生子柄の先端に形成した胞子嚢内に無性胞子（分生子）を作る。これが発芽して菌糸体となるサイクルと、菌糸体から子嚢果を形成し、この中に有性胞子（子嚢胞子）を作り、それが発芽して菌糸体を作る2つの生活環を有する。

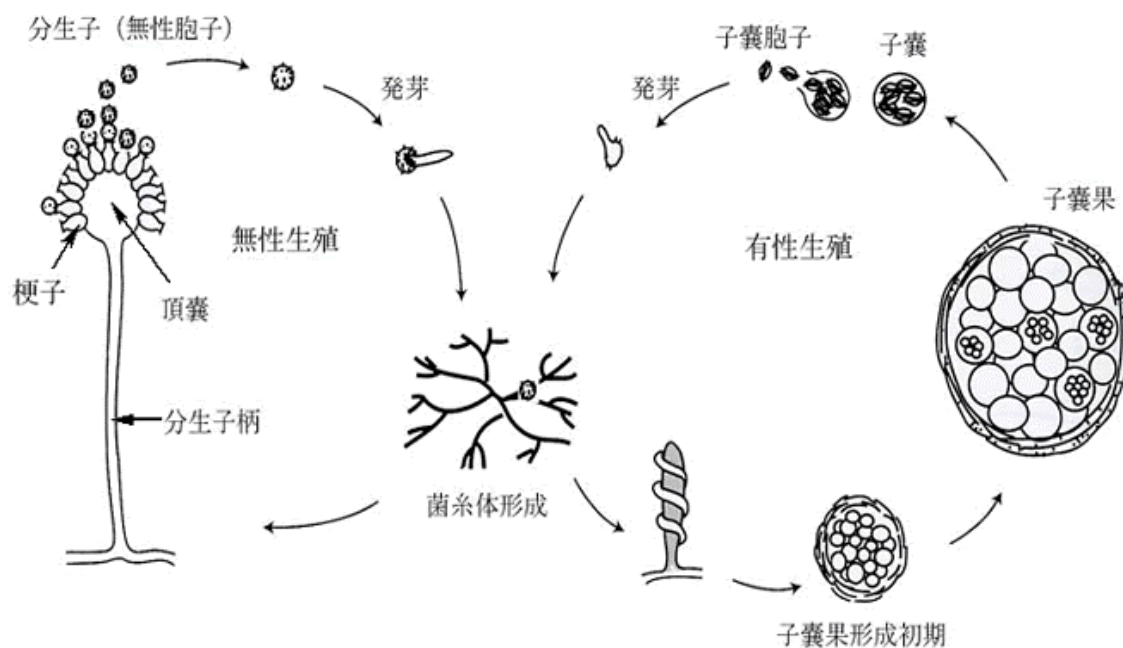


Fig. 1-6 子嚢菌の生活環、カワキコウジ真菌 (*Eurotium*)

(引用：株式会社テクノシステム「真菌検査マニュアルカラーFig.鑑」42頁／2002年／高鳥浩介 監修)

3-2 浴室内の真菌が与える影響と規制について

浴室内をはじめとした室内環境の真菌が与える影響は大別すると①ヒトへの健康影響、②建築物への影響の二点が考えられる。

健康リスクに関して、真菌が病原体となるもの、真菌の代謝物による毒素（マイコトキシン類）や微生物由来の揮発性有機化合物（MVOC：Microbial Volatile Organic Compound）、そして真菌がアレルゲンとなるものが挙げられる。これらの健康リスクの中で、浴室環境で問題となり得るのは、真菌がアレルゲンとなり引き起こされる真菌過敏症である。

真菌過敏症は、胞子が抗原となって、それを吸入することによって、気管支喘息、アレルギー性鼻炎、結膜炎等が引き起こされるものである⁴⁾。

建築物への影響に関しては、真菌類は Fig. 1-6 で示すように胞子が発芽して伸長する際に、建築基材へ菌糸を侵入しかつ、伸長に伴い色素を産生するため、建築物や衣服、家財などを汚染し経済的価値を損失することがある。例えば、黒色に発色する真菌はメラニン系色素（ジヒドロキシナフタレンメラニン）による。また、着色することで居住者は真菌の増殖を汚れとして認識し、不衛生感を示しているとの報告がある¹⁾。

規制の現状に関しては、柳ら⁴⁾が詳細にまとめている。WHO (World Health Organization, 世界保健機構) 感染因子としての真菌に関するリスクグループの分類を Table 1-1 に示す。

室内環境中で分離される最も一般的な *Cladosporium*, *Penicillium*, *Aspergillus* のほとんどが

リスク 2 に分類されている。

また、国内の真菌に関する環境基準に関して、環境中での多種類の信金に対してヒトの健康影響との因果関係を用量-反応関係に基づいた定量的なリスク評価がなされておらず、環境基準は定められていない。一方で、日本建築学会では、「実際に存在する環境の性能値を整理分類したもの、専門家が十分な経験に基づいて示したもの」として真菌に関する環境基準を設定している⁵⁾。

上記基準は、主に事務所や学校などに対して設定しており、建物の建築計画や施工時及び運用時に適切な設備機器の導入や使用、空調管理を行う指針となっているが、一般住宅では、維持管理基準を設けているのみで設計基準を設定していない。

また、欧州のワーキンググループ（EC Concerted Action 613）が提案した室内浮遊真菌汚染レベルによる分類がある。この分類では、住宅とオフィスのような一般環境とに分けていることに特徴を有している⁴⁾。

Table 1-2 と Table 1-3 を比較すると、一般住宅における浮遊真菌濃度として 1,000 cfu/m³ 以下程度が一つの目安と考えられるが、濃度が同等であっても種類が異なることで影響も変わってくると考えられるため注意を要する。

Table 1-1 WHO による真菌のリスクグループ分類 [4]

リスクグループ	定義	説明
1	個人または社会へのリスクがないか低い。	恐らく人間の病気か動物の病気を引き起こさない微生物。
2	個人へのリスクは中程度、社会へのリスクは低い。	人間あるいは動物の病気を引き起こすことができるが、恐らく実験に携わるもの、社会、家畜あるいは環境への重大な危険でない病原体である。実験室での暴露は重大な伝染を引き起こすかもしれない。しかし、有効な処理および再発防止対策はでき、感染拡大のリスクは限られる。
3	個人へのリスクは高いが、社会へのリスクは低い。	通常人間か動物に深刻な病気を引き起こすが、人の間にまたは動物の間に感染しない。有効な処理および予防策は利用可能である。
4	個人または社会へのリスクが高い。	通常人間か動物に深刻な病気を引き起こし、人の間にまたは動物の間に直接的または間接的に感染する。有効な処理および予防策は通常適用できない。

Table 1-2 日本建築学会の真菌に関する環境基準⁵⁾

対象建物		設計基準	維持管理基準	備考
事務所	浮遊(cfu/m ³)	20以下	50以下	
学校	浮遊(cfu/m ³)	2,000以下	同左	
	落下(cfu/5分・皿)	10以下	同左	
住宅	浮遊(cfu/m ³)	制定せず	1,000以下	1,000以上の場合、 I/O比は2以下

Table 1-3 欧州での室内真菌・細菌の基準⁴⁾

カテゴリ	真菌[cfu/m ³] ^a		細菌[cfu/m ³] ^b	
	住宅	一般環境	住宅	一般環境
Very low	<50	<25	<100	<50
Low	<200	<100	<500	<100
Intermediate	<1000	<500	<2500	<500
High	<10000	<2000	<10000	<2000
Very high	>10000	>2000	>10000	>2000

a 6段のアンダーセンサンプラー，MEA培地を使用するか，1段のアンダーセンサンプラーN6，MEAまたはD G18培地を使用。

b 6段型のアンダーセンサンプラーまたはスリットサンプラーを使用

3-3 浴室内の真菌の実態調査

Table 1-4 に浴室内の部位ごとの細菌および真菌の実態調査を行った既往研究を示す。

森山ら⁶⁾は、主要な真菌類として *Cladosporium*, *Phoma*, *Penicillium* を報告している。また、新ら⁷⁾は、浴室を含めた室内環境中の微生物の存在を調査しており、森山と同様に主要な真菌として *Cladosporium* を報告している。また、濱田ら⁸⁾は、在来工法浴槽とユニットバスの比較を行っており、ユニットバスでは *Cladosporium* の検出率が在来工法の浴槽と比較して少ないことを報告しており、主要な微生物として *Exophiala* を報告している。

Table 1-4 浴室内の部位ごとの真菌の実態調査（菌叢欄括弧は検出率を示す）

	n	住宅種類		浴室種類		調査時期	サンプリング箇所	菌叢		
		集合	戸建	在来	ユニットバス					
Y.Moriyama 1992 ⁵⁾								<i>Cladosporium</i> (100%)	<i>Phoma</i> (100%)	<i>Penecillium</i> (95.2%)
K.Ara 2004 ⁶⁾	86	-	-	-	-	1999年 10月 -2000年 11月	壁、浴槽、浴槽ふた、 椅子、 洗面器、床、ドア、水 栓ノブ	<i>Cladosporium</i>	<i>Rhodotorula</i>	
濱田ら 2008 ⁷⁾	103	-	-	22	81	2007年 7-8月	天井、壁、ドア、床、 風呂椅子、 おもちゃ、シャワー ホース、 ソープディッシュ、ボ ウル、ファン、排水口	<i>Exophiala</i>	<i>Phoma</i>	<i>Scolecobasidium</i>

3-4 真菌の増殖因子

真菌は従属栄養細菌であるため、炭素源を有機物から獲得する必要があり、糖、タンパク質を酵素分解し利用する。また、至適な水分量、温度域などが存在する。

室内環境、特に、浴室における有機物源としては、ヒトの入浴行為に伴い排出される皮脂や角質などの老廃物、石鹸・ボディーソープ、シャンプー・リンスなどの日用品を主要な栄養源として利用（資化）していると考えられる。

3-4-1 真菌の資化性

浴室内で使用が考えられる成分および製品の資化性についての既往研究を示す。

濱田ら⁹⁾は、浴室内で使用される主要なアニオン性界面活性剤として LAS（ドデシル硫酸ナトリウム）、ノニオン性界面活性剤として AE（ポリオキシエチレンラウリルエーテル）、石鹼中の脂肪酸ナトリウムとして SO（オレイン酸ナトリウム）を用いて真菌（*Cladophialophora boppii*, *Exophiala spinifera*）の資化性を評価し、同濃度において LAS と比較し AE および SO がよりコロニー数、発色ともに増加していることから資化性を有していると報告している。

また、濱田ら¹⁰⁾では、浴室から単離した 8 種類の真菌に対して SO、AE の界面活性剤種の資化性と温度、水分活性の影響を評価した。AE に関しては、2 種類の真菌 (*Aureobasidium sp.*, *Cladosporium cladosporioides*) では資化性は見られなかったが、その他の真菌は資化性を示した。SO に関しては全ての真菌が資化性を示したと報告した。また、温度と水分条件に関して、温度を 35°C 以上にすることや、水分活性を下げることで増殖の抑制が見られている。

一方で、李ら¹¹⁾は、浴室から単離した 8 種類の真菌に対して 10 × 10 × 5 mm にカットした抗菌成分を含んでいない石鹼片を用いて資化性を評価したところ、いずれの真菌に関しても発育は認められなかったと報告した。

また、浴室内の汎用的な真菌である *Cladosporium* を用いて、石鹼の上に浴室内の汚れを模擬したケラチン粉末を加えて資化性を評価した。合わせて、石鹼中の脂肪酸塩（パルミ

チン酸 Na) が劣化により変性することを想定したパルミチン酸 K,パルミチン酸 Ca のそれぞれに変更した変性石鹼に関する資化性を評価しており、石鹼上にケラチンを加えた系では、発育が認められなかった一方で、変性石鹼上にケラチンを加えた系では発育が認められたと報告している。

さらに、李ら¹²⁾は、石鹼の主要成分であるオレイン酸 Na を用いて 6 種類の真菌に対して MIC (最小発育阻止濃度) の測定と MIC 以下での菌糸の伸長を確認した。いずれの真菌もオレイン酸 Na を 1-16%加えると発育が阻害されており、MIC 以下の濃度においても菌糸の成長が抑制されていることを報告した。李らは、濱田ら¹⁰⁾との結果の相違に関して、発芽が抑制された系では集落サイズ自体は大きくなること、菌糸伸長が抑制された場合は集落の色調が濃くなる現象が起こることによると考察している。濱田らの結果では、SO の濃度増加に伴いコロニー数が減少することと発色が濃くなると報告されていることから上記考察は大きく矛盾しないと考えられる。

一方で、室内環境中で真菌が実際に問題となり得るのは、真菌胞子の増殖に伴う気管支への影響や真菌菌糸の伸長に伴う建築物の損壊などが主体であるが、小島らの報告[1]にあるように消費者は、実際の真菌の育成状態や増殖の状態よりは、発色していること自体による不快感を有していると考えられるため、上記のような議論は、消費者の意識とは乖離があると考えられる。

発色に関して、矢野ら¹³⁾は、浴室床や排水口、ボトルの底面、水栓の周囲などから採取したピンクバイオフィーム中の菌種の同定を行い、*Methylobacterium* が主要な菌であることを報告した。また、矢野らは、分離した *Methylobacterium* の遺伝的多型を解析し、発色の程度と遺伝子の関係、さらに発色の程度と耐薬品性の関係を明らかにし、発色度の高い *Methylobacterium* は、薬品に対する抵抗性が高いことを報告している。

3-4-2 水分の利用

水分に関して、微生物が利用可能な水は、基材表面の自由水（移動、蒸発、凝固が起こる）のみであることから自由水を示す指標として水分活性（Aw : water activity）が用いられる。

通常、水分活性値は平衡状態の相対湿度（Equilibrium Relative Humidity）を測定することで求めることができる。一般的な真菌類の Aw は 0.8（80 RH%）程度と言われている。

浴室内では、入浴行為により相対湿度が大きく上昇することがあるため影響の大きな因子と考えられる。また、近年は第二章でも触れるように、浴室がユニット化することで窓を設けずに 24 時間換気システムによる換気を行うことで高気密化が進んだが、システムの停止や性能低下などにより十分な換気量が得られない場合は湿度が低下するまでに時間がかかる可能性もあり、ユニット化の環境によっては真菌の増殖を促進し得る。

3-5 浴室内の汚れについて

3-4でも述べた通り、真菌は従属栄養細菌であるため、外部からの炭素源、窒素源、ミネラル分等の栄養源の摂取が必要である。浴室環境において具体的な栄養源としては Table 1-5 に示したものが挙げられる。

Table 1-5 浴室内で真菌の栄養となり得る汚れ種類と形態

汚れ種類		栄養源	存在形態
水道水		金属イオン(Ca,Mg,Fe,Mn,Na,Kなど)	液体、個体(水垢)
生活用品	石鹼	脂肪酸塩	個体
	シャンプー	脂肪酸塩、アミノ酸など	個体又は液体
	リンス・コンディショナー	脂肪酸塩、アミノ酸など	個体又は液体
ヒト垢	皮脂	トリグリセリド、脂肪酸、コレステロールなど	主に個体
	ケラチタンパク	皮膚、毛髪など	個体
複合汚染物	石鹼カス(金属石鹼)	脂肪酸Ca、脂肪酸Mgなど	個体

通常、水道水（上水）で用いられる水は硬度として 10-100 mg/L 程度で管理されているが、水道水中に含まれる Ca, Mg イオンがミネラル分として活用されていると考えられる。また、炭素源としては、浴室での入浴行為に伴い排出される皮脂成分（主にトリグリセリド）や角質や毛髪等のケラチタンパクなどで構成されるヒト垢を資化していると考えられる。

また、近年は、シャンプーやリンス・コンディショナー等の洗浄剤に含まれるアミノ酸成分等も利用が考えられる。通常、ボトルに封入されている状態では、腐敗を防ぐために防腐剤等が含まれているため微生物の増殖は抑制されているが、製品の使用後に洗い流された後は、必ずしも防腐剤と共に残存しているとは限らないため、混入成分を資化している可能性が考えられる。

さらに、石鹼等を由来とした脂肪酸類と水道水中のミネラル成分が金属錯体として形成される金属石鹼等の形態が存在する。

浴室内の汚れの実態について報告された研究としては、久永ら¹⁴⁾による報告があるが、報告例は非常に少ない。久永ら¹⁴⁾は、浴室の壁及び浴槽の喫水部に FRP 樹脂板を張り付け、入浴後に付着した汚れを LC/MS/MS, GC-FID, FT-IR, CHNS などを用いて存在比を分析し、浴室壁には金属石鹼が最も高い比率であることと、浴槽喫水部では、入浴直後ではトリグリセリドの比率が高く、入浴 60 分後にはタンパク質の比率が最も高いことを報告している。

3-6 水まわり材表面と汚れの付着について

3-6-1 水まわり部材とその表面について

浴槽や浴室床などの典型的な構成部材として FRP（ガラス繊維強化プラスチック）が一般的に用いられている。FRP は、強度・耐水性・成型性が優れていることから、船舶、水槽、バスタブ、波板、自動車、屋根材等として広く使用されている¹⁵⁾。また、母材として使用されるのは熱硬化樹脂であり、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フ

エノール、ポリイミド、ポリウレタン、シリコーン樹脂などが挙げられるが、耐水性、強度、価格等から一般的には不飽和ポリエステル、ビニルエステル等が用いられている。

代表的な不飽和ポリエステルは、不飽和の二塩基酸と多価アルコールの重縮合により生成されるポリマーをスチレンモノマーなどの反応性希釈剤で希釈したものをを用いており、過酸化物を重合開始剤として添加することで生じるラジカルにより重合し 3 次元網目構造を形成する。さらに、この不飽和ポリエステルにガラス繊維などを加えることで高強度化される。通常さらに部材の着色や耐薬品性を向上させるために種々の無機系充填剤を加える¹⁶⁾。通常材料表面には、未反応の水酸基や露出した充填剤等が存在している。

3-6-2 表面への付着について

材料表面に対する汚れの付着は、分子間の相互作用、移動現象、化学反応などが関係する複雑な機構であり、材料表面種及び汚れ種との相互の関係により働く作用機構も大きく変化すると考えられる。

特にタンパク性の汚れの付着に関しては、主に食品製造プロセスの観点で中西¹⁷⁾が、体系的な整理を試みており、主に金属表面へのタンパク質の付着機構に関して、1) 付着に関与するタンパク質内部部位の特定、2) 付着に伴う構造変化の観点で検討している。

1) に関しては、評価したいタンパク質をトリプシン処理することで加水分解し得られたペプチド断片に対して付着性を評価し、元のタンパク質分子中の部位を立体構造から推定する手法を提案している。 β -LG をトリプシン処理して作成した 12 種類のペプチド断片をステンレス粒子と接触させ吸着率を評価したところ、Asp や Glu などの酸性アミノ酸官能基が多いことが分かった。さらに、表面に付着したペプチドを高感度反射 IR (RAS 法) で測定したところ側鎖のカルボキシル基が乖離していることが明らかになったと報告しており¹⁸⁾、ステンレス表面上の $-\text{OH}_2^+$ との相互作用と考察している。一方別の実験から、アミノ基を有するアミン類は金属表面が負に帯電している場合であってもカルボン酸類よりも吸着力が弱いことを報告している¹⁹⁾。

以上を踏まえて中西は、Fig. 1-7 に示すような付着モデルを提案した。

水酸基 ($-\text{OH}$) を表面に有した金属酸化物は、弱酸、酸性領域では $-\text{OH}_2^+$ の状態で存在し、乖離したカルボキシル基 ($-\text{COO}^-$) との静電的相互作用により強く吸着する。また、弱塩基性領域では、 $-\text{O}^-$ となりアミノ基との相互作用が考えられるが吸着力は低下する。さらに、強塩基性では、乖離したカルボキシル基との間で反発が生じるためさらに吸着力は低下するというモデルである。浴室で汎用される FRP についても同様に未反応水酸基が表面に残存しているため、同様のモデルで付着が起こっている可能性がある。

微生物が共生する独自の生態系を構築することとなり一般的にヌメリと呼ばれるような状態となる。

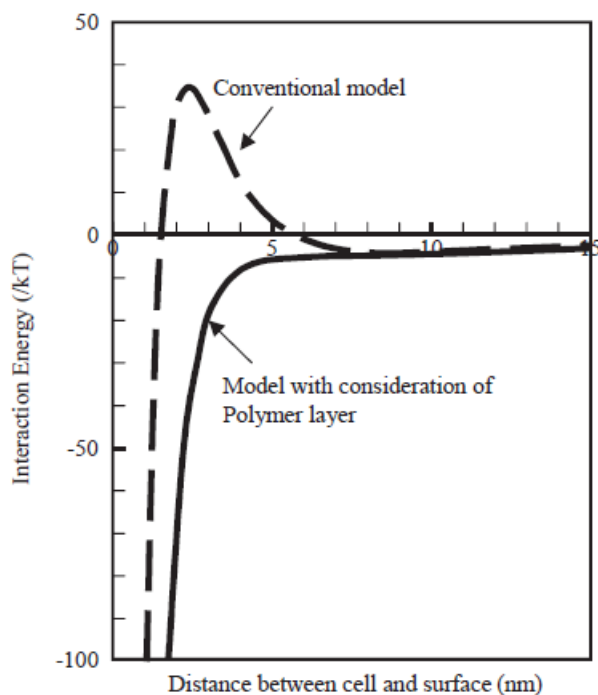


Fig. 1-8 帯電したポリマー層を考慮した DLVO 理論による相互作用エネルギー [21]

(引用：日本微生物生態学会バイオフィーム研究会編著：バイオフィーム入門、日科技連出版社, 2005, p. 3)

4. 対策技術

4-1 対策技術全般

これまでの内容を踏まえて、真菌を始めとした微生物被害の対策技術を Table 1-6 に示す。

Table 1-6 微生物の増殖抑制及び殺菌技術 (阿部恵子、川上裕司、須山祐之、柳宇：室内環境における微生物対策, 第1版, 技報堂出版, 2016, p. 105-118 を元に作成)

カテゴリ	手段	対象	デメリット	室内環境適用	
除菌・殺菌	物理的制御	紫外線	細菌、真菌、ウイルス	材料劣化、ランニングコスト	不可
		温度(加熱)	細菌、真菌	高温(80°C以上)	不可
		温度(冷却)	細菌、真菌	低温(0°C以下)	不可
	化学的制御	エタノール	主に細菌	ランニングコスト	可能
		ホルムアルデヒド	細菌、真菌、ウイルス	VOC	不可
		グルタルアルデヒド	細菌、真菌、ウイルス	変異原性、皮膚刺激性	不可
		イソチアゾリン系	細菌、真菌	皮膚刺激性、眼刺激性	一部可能
増殖抑制	水分制御	換気	細菌、真菌	ランニングコスト	可能
	汚れ除去	清掃	汚れ、細菌、真菌	ランニングコスト	可能
	防汚、付着力低減	材料表面改質	汚れ、細菌、真菌	耐久性	可能

Table 1-6 に挙げたように菌や真菌に物理、化学的な手段で直接作用させる手段に関しては、洗剤や真菌取り剤などの一部の薬剤を除いて浴室を始めとした室内環境で使用する上では、ヒトへの健康影響から困難な手段が多い。

一方で、増殖抑制に関わる手段は、清掃により直接的に微生物を取り除く手段もあるが、増殖因子である水分活性や栄養濃度を低減することで微生物の増殖を抑制するものである。近年、日本の建築物においても、IPM (Integrated Pest Management) (総合的有害生物管理) に基づく管理がなされるようになっており、化学物質等の使用による手段のみならず、考えられる有効・適切な技術を組み合わせながら、ヒトの健康リスクと環境への負荷を最小限にとどめるような方法で、有害生物を制御し、その水準を維持する有害生物の管理対策の推進が求められている。上記は主に、建築物衛生法にかかるような大規模な建築物を対象にしているが、一般家庭での適切な室内環境の維持・管理に関しても同様に考えることができると思われる。

以下は、IPM にとって重要と考えられる微生物の増殖抑制の対策についてこれまでの対策手段事例を概説する。

4-2 水分制御

戸建て、在来工法からマンション、24 時間換気に代わり継続的な換気ができるようになってきている。一方で、冬場の換気量の増加は、室温が下がるため好ましくない。外部に真菌が多い環境下ではかえって混入量が増加する恐れがある。

近年は、換気に加えて浴室暖房機能を有しているユニットバスがある。暖房によりヒートショックを低減させながら、浴室内の湿度を下げるができる。課題として、浴室内の衣類の乾燥機能を謳っているため、衣類を乾燥させる過程ではかえって湿度が上昇することがあることと、電気代などのランニングコストがかかる。

井原²²⁾ は、4 人家族を想定したヒト垢を含む入浴水を栄養に用いて異なる相対湿度における *Cladosporium* の発育を調べた結果、RH99%では4日後に増殖が認められたが、RH80%では、ほとんど増殖が認められなかったと報告した。一方で、夏場の平均湿度 (75-80%) において増殖が見られる事実との違いとして、浴室の水滴や結露水などの自由水を利用していることで増殖していると考察している。また、RH80%下において乾燥状態を一日8時間以上確保することで増殖が見られなくなることも確認している。

4-3 清掃

濱田²³⁾は、浴室内の暗色汚れの真菌の種類、量と清掃の関係に関する調査を行った。汚れの程度をクラス分けし、真菌数と比較すると見た目の程度が悪い部位はいずれも真菌数が多い傾向が見られた。壁では、*Exophiala*, *Phoma*, *Cladosporium* が多かった。また、次亜塩素酸清掃の有無で比較すると次亜塩素酸を使用した場合、*Exophiala*, *Cladosporium* が優位に少なくなることを報告している。

4-4 材料表面改質

材料表面への汚れや微生物の付着機構を踏まえて、表面改質としては大きく以下の方針が挙げられる。1) 表面付着力 (付着エネルギー) の低減 2) 表面電位の制御 3) 表面水の制御がある。1) に関しては、付着力を低減させるために表面自由エネルギーの小さな表面(フッ素やジメチルシリコン)を形成させる。これらの表面は、フルオロ基(-CF₃)やメチル基(-CH₃)などで表面を被覆することで汚れは付着するが、官能基による静電的な吸着作用が小さいため軽い力で汚れを除去することが可能となる。また、2) に関しては、寺田ら²⁴⁾は、PEシートにグリシジルアクリレート(GMA)を電子線照射することで表面にエポキシ基改質し、さらにジエチルアミン(DEA)または亜硫酸ナトリウム(SS)溶液に浸漬させ、表面をアミノ基又はスルホン酸基に変性させたシートを作成し、*E. coli*をモデル細菌としてバイオフィーム形成能を評価したところ SSシートはバイオフィームが鉛直方向に形成し、容易に剥離すると報告した。

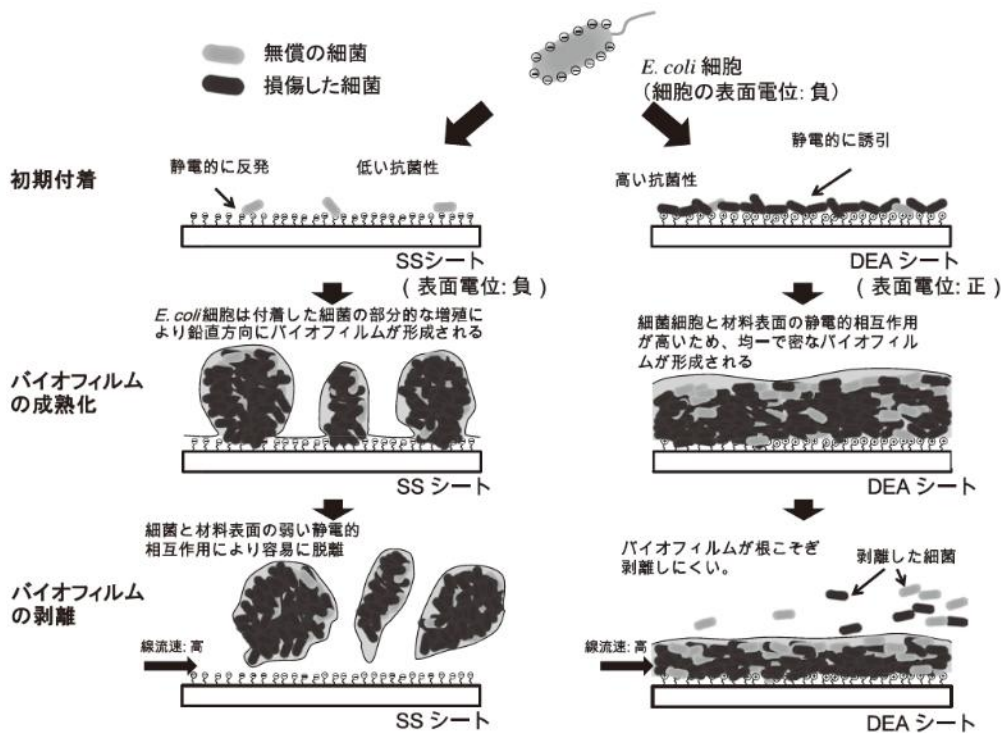


Fig. 1-9 表面電位が負または正に帯電した材料表面に形成されるバイオフィームの形成・剥離の機構²⁴⁾

(引用: 水・排水処理分野におけるバイオフィームの形成を抑制する材料の進展、寺田著、環境バイオテクノロジー学会誌, Vol. 14, No. 2, pp. 131-137, 2015, p. 133, Fig. 2)

また、3) に関しては、例えば、十分に励起された酸化チタンのような超親水性膜では、

非常に薄い水膜が材料表面上に形成されることで汚れの付着を防止し、また、水の流れと共に汚れを洗い流す、所謂セルフクリーニング効果がある。

さらに、近年、細胞接着低減などの生体適合性材料として注目されており、水和構造を破壊しない（水分子間水素結合を乱さない、水分子を強く拘束しないなど）構造として両性イオン（ベタイン）が用いられている²⁵⁾。一般的な両性イオン型の高分子としてはホスホベタイン、スルホベタイン、カルボキベタインが挙げられる。

5. 本論分の目的及び構成

5-1 既往研究の問題点と本研究の位置づけ

本章では、国内の浴室の動向について概説した上で、室内環境における真菌の存在状態や与える影響に関して、また、対策技術に関しての既往研究をレビューした。

浴室内の真菌に関する実態調査に関しては、十分な既往研究があると考えられるが、真菌の増殖因子である資化に関しては議論がある。また、資化性の評価に関しては、主にラボで制御された標準品を用いているが、実際に真菌が発生する水まわり環境の汚染実態に関しては、実際の資化性を左右する汚れの存在量に関する情報はほとんど存在しない。

さらに、真菌の増殖抑制に関する対策技術については、乾燥、清掃については浴室をはじめとした具体的な水まわり環境に即した既往研究があるが、材料表面に着目した汚れの除去性に関しては、食品に関するものなど異分野での知見はみられるが、水まわり環境に即した知見は非常に少ないのが現状である。

以上から、本博士論文では、浴室を始めとした水まわり環境での汚れレベルの実態解明を行い、真菌の資化性に与える量的な関係を明らかにしつつ、栄養となり得る汚れ成分の除去性を向上させる材料表面に関しての設計指針を得ることを目的とした。

5-2 本論文の構成

本研究は全6章で構成される。

第1章では、国内の浴室の動向について概説した上で、室内環境における真菌の存在状態や与える影響、対策技術に関して既往研究をレビューを行った上で、既往研究に対する本研究の位置づけを明確にし、本研究の目的を設定した。

第2章では、本研究で用いる分析装置及び評価装置の原理、用途について概説した。

第3章では、現在国内で一般的な浴室であるユニットバスにおいて、部位ごとの汚染実態を定量的に明らかにし、汚れ成分の量、構成と真菌量についての相関を明らかにした。加えて、浴室内で一般的な真菌である *Cladosporium* に対して実際の汚れ濃度レベルでの資化性を検討した。

第4章では、ヒトの身体の洗浄行為がなされる空間における汚れの蓄積性を把握するために樹脂製（FRP）の洗面化粧台ボウルを用いて汚れの蓄積性の検討を行った。そのために汚染部位が限定されると考えられる洗面化粧台が、一般的なモデルとして適用可能かを

見極め、汚れの蓄積とそれが外観変化へ及ぼす影響を明らかにし汚れ濃度の推定を行った。

第 5 章では、表面特性の異なる材料を用いて、洗面化粧台汚れの堆積-除去を繰り返し行う試験を行うことで材料表面特性と各汚れの蓄積、除去特性についての関係を導き、水まわりの汚れ除去性に有効な材料表面を提案した。

第 6 章では、本研究で得られた主要な知見をまとめて本論分を総括した。

5-3 博士論文を構成する論文など

- 1) 古賀遼, 益永茂樹: 浴室材料表面における汚れ濃度の実態把握と真菌増殖への寄与, 室内環境学会誌 (in press)

参考文献

- 1) M.Kojima. *BokinBobai* Vol. 35, No. 11, pp. 745-753. 2007.
- 2) WHO Europe. WHO guidelines for indoor air quality: dampness and mould. 2009.
- 3) 信楽正幸, 葛西 裕. お風呂の最新動向. (キッチン・バス工業会 40 周年記念誌)
- 4) U. Yanagi. *Indoor Environment*, Vol. 11, No. 2, pp. 111-116. 2008.
- 5) 日本建築学会. 日本建築学会環境基準 AIJES-A0002-2013, 微生物による室内空気汚染に関する設計・維持管理基準・同解説, pp. 4-5. 丸善, 東京, 2013.
- 6) Y. Moriyama, N. Nawata, T. Tsuda, M. Nitta: Occurrence of Moulds in Japanese Bathrooms, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 30, 47-55 (1991).
- 7) K. Ara. *Allergology International*, Vol. 53, pp. 369-377. 2004.
- 8) N. Hamada. *Seikatsu Eisei*, Vol. 52, No. 2, pp. 98-106. 2008.
- 9) N. Hamada. *Biocontrol Science*, Vol. 14, No. 4, pp. 177-180. 2009.
- 10) N. Hamada. *Biocontrol Science*, Vol. 15, No. 3, pp. 111-115. 2010.
- 11) H. Lee. *Bokin Bobai*, Vol. 35, No. 4, pp. 197-200. 2007.
- 12) B. Park. *Bokin Bobai*, Vol. 37, No. 7, pp. 480-493. 2009.
- 13) T. Yano. *Microbes Environ*, Vol. 28, No. 1, pp. 87-95. 2013.
- 14) K. Hisanaga. *J Surfact Deterg*, Vol. 11, pp. 315-322. 2008.
- 15) FRP 防水工業会. (オンライン) <http://www.fbk-bousui.jp/frpbousui.html>.
- 16) Shimokage, T. *パナソニック 電工技報*, Vol. 58, No. 1, pp. 47-52. 2010.
- 17) K. Nakanishi. *日本食品工学会誌*, Vol. 7, No. 1, p. 1-13. 2006.
- 18) K. Imamura. *J. Colloid Interface Sci.*, 267, pp. 294-301. 2003.
- 19) T. Nagayasu. *J. Colloid Interface Sci.*, 279, pp. 296-306. 2004.
- 20) 天谷. *高温学会誌*, 第 35 卷, 第 3 号, pp. 111-117. 2009.
- 21) 日本微生物生態学会バイオフィーム研究部会. *バイオフィーム入門*. 日科技連出版社, 2008.

- 2 2) N. Ihara. Bokin Bonai, Vol. 39, No. 5, pp. 285-290. 2011.
- 2 3) N. Hamada. Seikatsu Eisei, Vol. 52, No. 3, pp. 159-168. 2008.
- 2 4) A. Terada. Journal of Environmental Biotechnology, Vol. 14, No. 2, pp. 131-137.
2015.
- 2 5) 北野博已. 高分子, 58 卷, 2 月号, pp. 74-77. 2009.

第 2 章

分析・評価装置概説

1. はじめに

本章では、本研究で扱う分析装置及び評価装置の原理、用途と分析条件検討について概説する。本研究では水回り環境における様々な物質の固体表面への付着、吸着による外観の変化及び真菌への資化性を議論するために汚れの付着状態を観察する装置、化学組成を推定、定量する装置及び汚れの量や状態が表面の特性に与える影響を評価する装置をそれぞれ用いた。

2. フーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR) ^{1, 2, 3)}

2-1 赤外線と赤外吸収

量子力学の観点から、分子には電子の動き、分子振動、分子全体の回転運動に基づくエネルギー準位がある。X線からマイクロ波に至る様々な振動数の電磁波を分子に照射すると、ある条件下で分子はこれらの電磁波を吸収する。吸収される電磁波の光子エネルギーは、分子のあるエネルギー準位と別のエネルギー準位との間のエネルギー差に等しい。

赤外線 (Infrared) は、電磁波スペクトルのうち可視部領域とマイクロ波領域との間の部分であり、通常赤外分光光度計で用いられる領域は 4000 cm^{-1} から 400 cm^{-1} の中赤外領域である。近年はそれよりも高波数領域 ($14,290\sim 4000\text{ cm}^{-1}$) の近赤外線や低波数領域の遠赤外線領域 ($14,290\sim 4000\text{ cm}^{-1}$) の活用も進んできている Fig. 2-1 に波長ごとの電磁波と赤外線についての関係を示す。

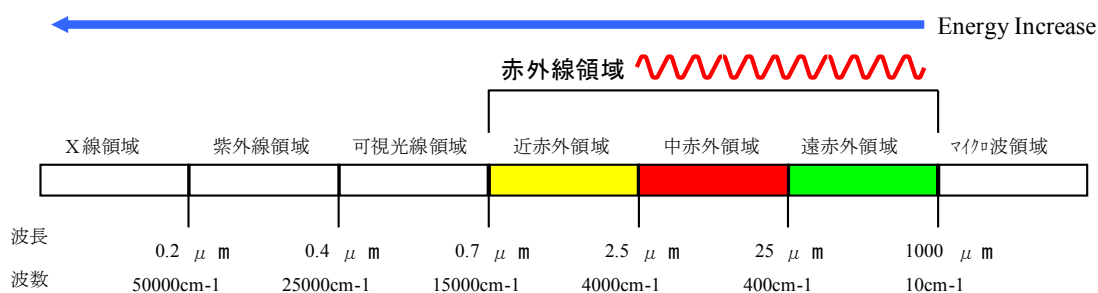


Fig. 2-1 電磁波における赤外領域について (沼津高専 物質工学科 薬科研究室 HP をもとに作成) <http://www.busitu.numazu-ct.ac.jp/warashina/index.html>

赤外吸収は、主として分子振動及び結晶の格子振動エネルギー準位間の遷移によって起こる。約 100 cm^{-1} より低い振動数の赤外線は、主に有機分子によって吸収され分子回転のエネルギーに変換される。この機構は量子化されているので、分子の回転スペクトルは個々のスペクトル線から構成されている。また、約 $10,000$ から 100 cm^{-1} の範囲の赤外線は、有機分子によって吸収され分子振動のエネルギーに変換される。この吸収機構も量子化されているが、1個の振動エネルギーの変化に伴って多数の回転エネルギーの変化が起こるの

で、振動スペクトルは線としてよりもむしろ帯状に吸収帯として現れる。吸収の振動数あるいは波長は、原子の相対質量、化学結合の力の定数及び原子の幾何学的位置に依存するものであることから化学構造の定性及び定量に用いることができる。

吸収帯の強度は透過率 (T) または吸光度 (Abs) で表される。透過率は試料を透過した赤外光の放射エネルギーと試料に入射した赤外光の放射エネルギーとの比である。吸光度は透過率の逆数の 10 を基底とした対数で表す。また、Lambert-Beer の法則により吸光度 (Abs) は濃度 (c) に比例するため試料濃度を定量することができる。

それぞれの関係を Fig. 2-2、及び式 2-1, 2-2, 2-3 にそれぞれ示した。

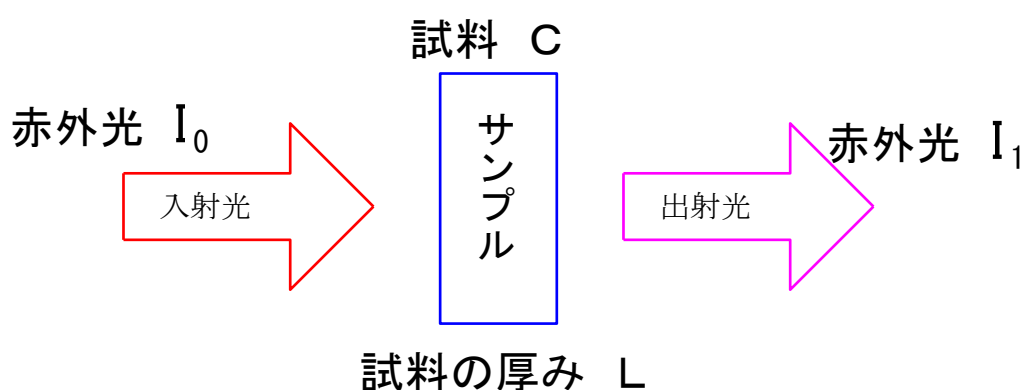


Fig. 2-2 透過率と吸光度の関係

$$T\% = \frac{I_1}{I_0} \times 100 \quad (\text{式 2-1})$$

$$\text{Abs} = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0} \times 100 \quad (\text{式 2-2})$$

$$\text{Abs} = \epsilon cl \quad (\text{式 2-3})$$

ϵ : 吸光係数 c : 濃度 l : サンプル厚み

2-2 装置構成

初期の赤外スペクトル測定は、赤外線的光束を試料に通し、回折格子を用いた分散型の装置が用いられてきた。回折格子を回転させることでスペクトルを走査し、吸収区域（ピーク）を検出し、振動数対強度のグラフとしてスペクトルをプロットする。

Fig. 2-3 に分散型 IR の装置構成の模式 Fig. を示す。この装置構成は、光束を分割して一部を試料セルに通し、もう一方を参照セルに通して操作される。その後、各光束を回転するセクターミラーを通して交互に交代する成分からなる単一ビームにし、参照ビームの減光器を用いて二つの成分の強度を調整する。このようにすることで各セルの溶媒の効果が相殺され試料自身の吸収ピークが得られる。

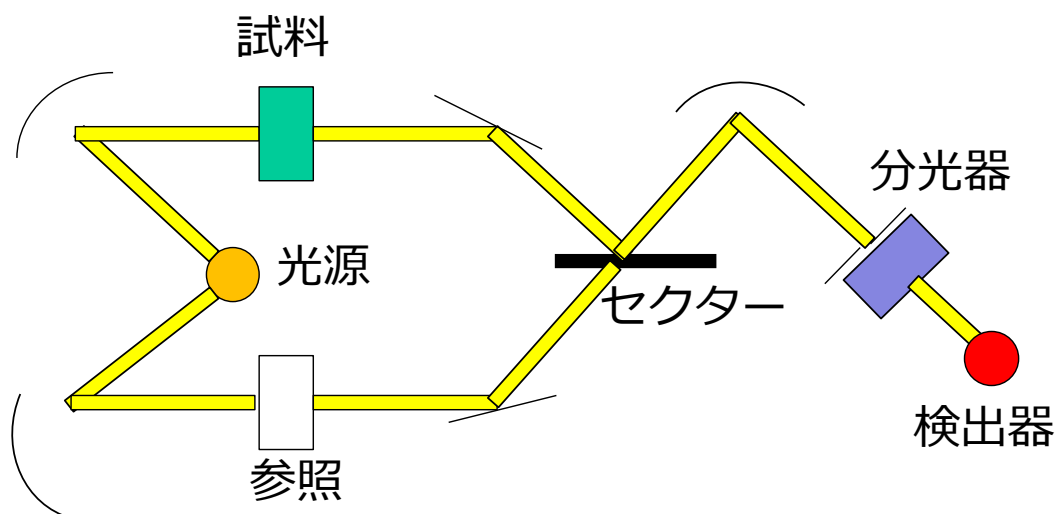


Fig. 2-3 分散型 IR の装置構成模式図

(R. M. SILVERSTEIN, F. X. WEBSTER 著, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修, 鎌田利紘訳: 有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMR の併用—, 第 6 版, 東京化学同人, pp. 79, Fig. 3-4, 1999.を元に作成)

一方、近年は上記の分散型に対してフーリエ変換型赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR) が一般的に用いられている。装置の構成を Fig. 2-4 に示す。

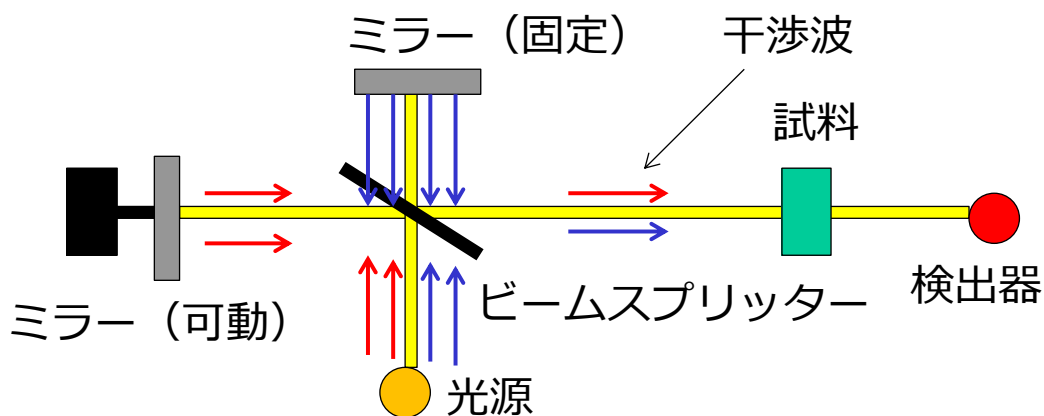


Fig. 2-4 FT-IR の装置構成模式図 (R. M. SILVERSTEIN, F. X. WEBSTER 著, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修, 鎌田利紘訳: 有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMR の併用—, 第 6 版, 東京化学同人, pp. 79, Fig. 3-5, 1999.を元に作成)

光源からの光は、スプリッターで透過光と反射光に分割され固定、可動ミラーのそれぞれで反射された後、合成された干渉波が生成される。可動ミラーの位置（光路差）を変えて異なる光の干渉波が得られ、各位置における干渉波の信号強度をフーリエ変換することで赤外スペクトルを得る。特徴としては、可動ミラーを動かすだけで IR スペクトルが得られることから多波長同時検出が行え、かつ高速に測定が行えるため、分散型と比較してスループット、S/N ともに向上している。

2-3 測定法

FT-IR の測定方法には試料の状態（固体（板状、粉状等）、液体、気体）や測定したい領域（厚さ方向表面、面方向表面）に応じた様々な測定法がある。Fig. 2-5 に主な測定方法を示す。

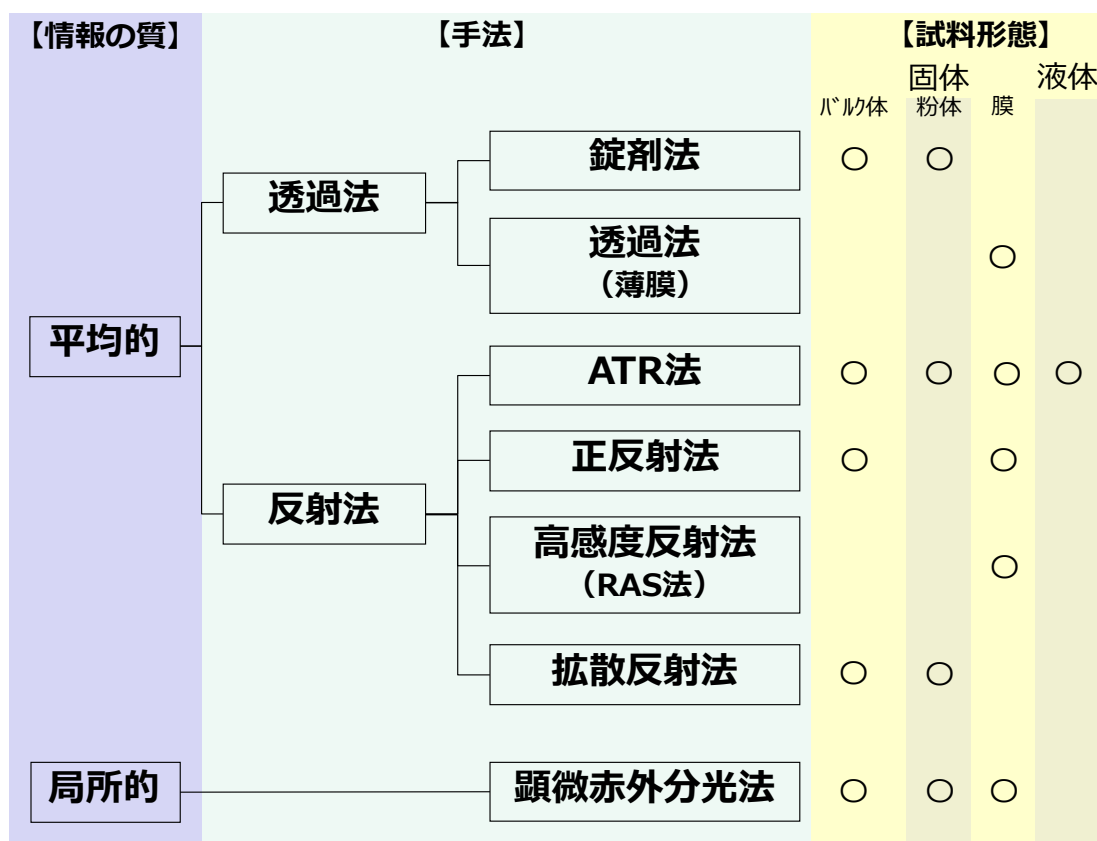


Fig. 2-5 FT-IR の各測定方法（大西晃宏：フーリエ変換赤外分光分析法，ネットワークポリマー，Vol. 32, No. 1, pp. 50-57, 2011. 中の Table 1 を元に作成）

透過法

透過法で汎用される手法としては、加圧錠剤法があり、特に有機物測定では有機物の吸収範囲に影響しない臭化カリウム (KBr) を始めとしたハロゲン化アルカリが用いられ KBr を用いた加圧錠剤法 KBr 錠剤法と呼ぶ。測定したい試料及び KBr を粉末状に調整し、混合、

攪拌後に加圧することで錠剤を得る。得られた錠剤を光路間に設置されたサンプルホルダーに設置することで測定を行う。吸湿することで OH 基由来のピーク (3448, 1639 cm^{-1}) が検出されるため湿度管理が必要であり水回りの汚れの測定のためには試料の乾燥が必要である。また、揮発性の低い液体を KBr 板等に塗り広げて測定する薄膜透過法がある。

その他に流動パラフィン (ヌジョール) に練りこませてペースト状にした試料を用いるヌジョール法があるが、流動パラフィンの C-H 基由来のピーク (3000-2800, 1500-1300 cm^{-1}) が検出されるため本研究の汚れ分析には適さない手法である。

反射法

反射法についてもいくつかの手法が存在するが最も汎用的な手法として全反射測定法：ATR (Attenuated Total Reference) 法がある。ATR 法を構成するユニットを Fig. 2-6 に示す。

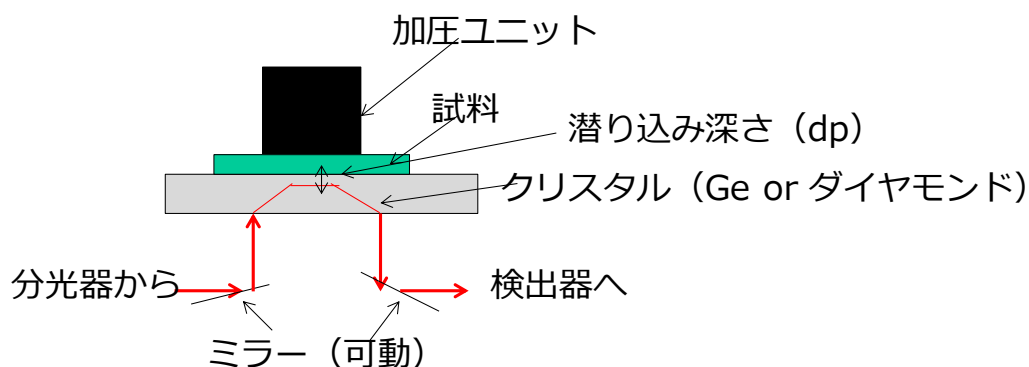


Fig. 2-6 ATR ユニットの模式図 (引用：パーキンエルマー社 HP <http://www.perkinelmer.co.jp/ft/tabid/592/Default.aspx> を元に作成)

Fig. 2-6 に示すようにゲルマニウムやダイヤモンドで構成されるプリズムに試料を密着させ、プリズムから試料内部に潜り込んで反射する全反射光を測定することで試料表層部の IR スペクトルを得ることができる。この際の潜り込み深さは以下の式で表される。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_p (\sin^2 \theta - n_{sp}^2)^{1/2}} \quad (\text{式 2-4})$$

d_p : 潜り込み深さ、 λ : 波長、 n_p : 結晶の屈折率、 n_s : 試料の屈折率、
 $n_{sp} : n_s/n_p$ 、 θ : 赤外光の入射角

入射角を変化させるかプリズムの屈折率を変えることで試料への潜り込み深さを制御することができる。また、潜り込み深さは波長に依存しており長波長（低波数）側になるほど吸収強度が強くなるため、透過スペクトルと比較するためには通常波長の逆数（ $1/\lambda$ ）で補正を行う。

その他に、主に粉体へ照射した光の散乱光（拡散反射光）を用いた拡散反射光や赤外光を垂直に近い角度で入射させる正反射法や水平に近い角度に入射させる高感度反射法などがあるが、主に金属基材上のごく薄い試料を測定する手法であり用途が限定される。

赤外顕微鏡と IR イメージング⁴⁾

顕微 IR 法は Fig. 2-7 に示すような構成でカセグレンによる集光、アパーチャーによる測定視野のマスク、MCT 検出器による IR 光の検出で構成されている。

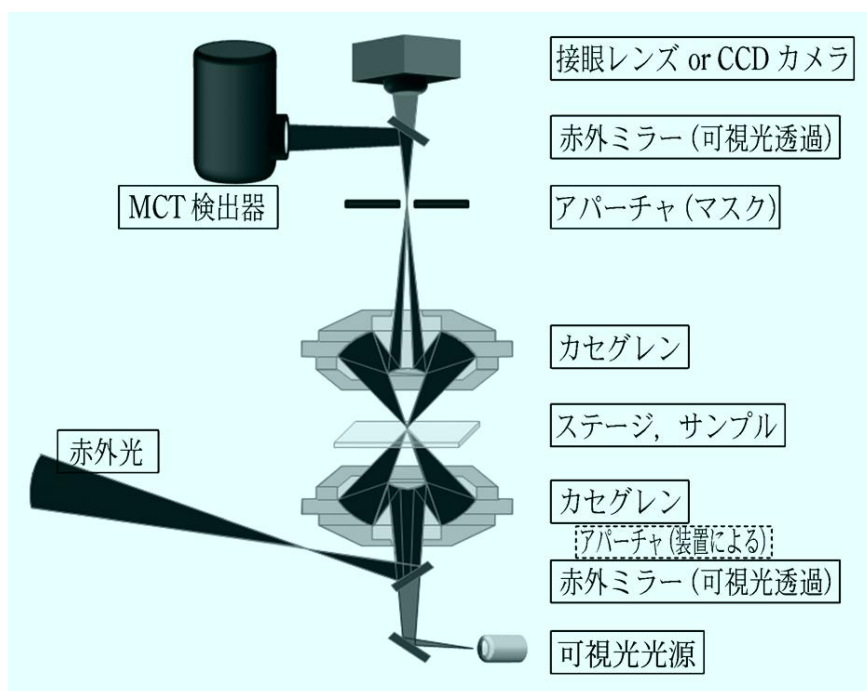


Fig. 2-7 赤外顕微鏡の光学系模式図（引用：ぶんせき 2013 2, p. 86, 図 1）

さらに、近年はアレイ検出器を組み込んだ FT-IR イメージング法が主に固体表面のキャラクタリゼーションに利用されている。IR イメージングは 1 回の測定で検出素子の数だけ IR スペクトルを取得することができる。IR イメージングデータは Fig. 2-8 に示したような IR スペクトル情報に基づいた二次元分布を瞬時に供給する。

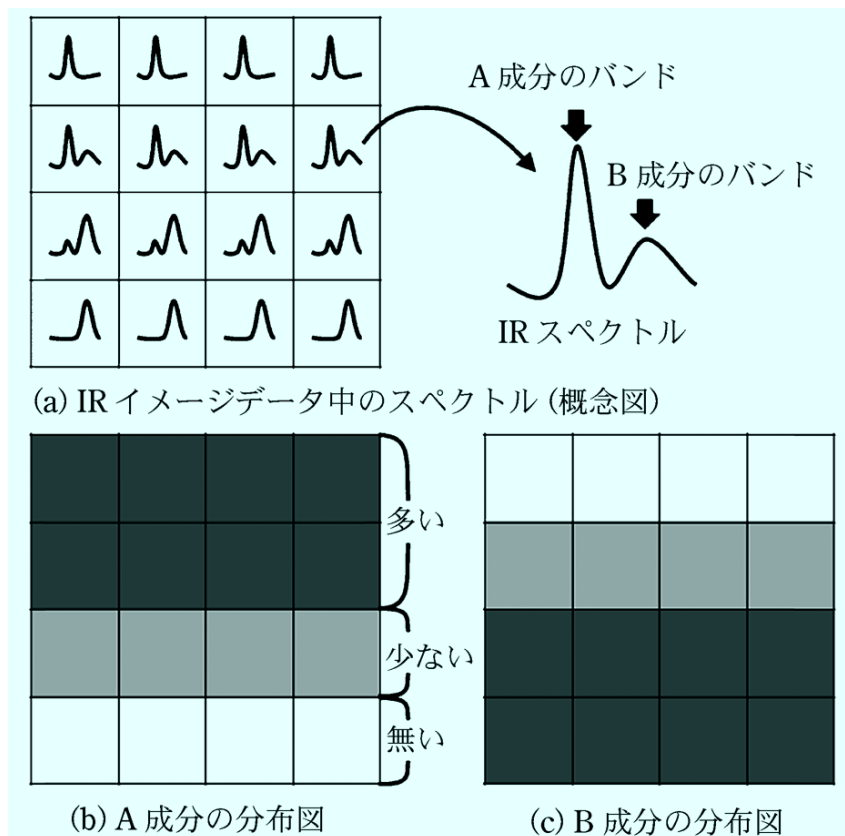


Fig. 2-8 IR イメージングデータの例 (引用：ぶんせき 2013 2, p. 86, 図 2)

3. 共焦点走査型レーザー顕微鏡^{5, 6, 7)}

共焦点走査型レーザー顕微鏡 (Confocal Laser Scanning Microscopy : CLSM) は、レーザーで試料表面を走査して、その反射光は共焦点ピンホールを通過して光検出器で検出される。また、光路中に二次元スキャナを配置して、試料表面にレーザースポットを二次元走査している。このとき、焦点位置のみを取り出しながら対物レンズを z 方向に移動することで、積層された全焦点画像を作り各画素での最大輝度値を画像化すること視野全体に焦点のあった輝度像が得られる。また最大輝度が得られた高さ情報から 3 次元画像を構築することができる。Fig. 2-9 に装置構成模式を示す。

また、非接触であることから試料の状態を保存したまま表面粗さの測定が行える特徴がある。水回りで発生する汚れのように接触することで形状が変化しやすい柔らかい成分や粘弾性のある成分の付着状態を観察する手段として有効である。

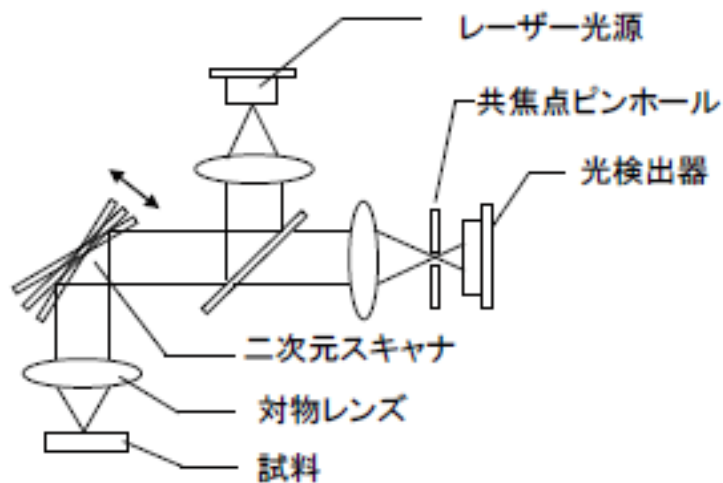


Fig. 2-9 CLSM の装置構成模式図. (引用：中島秀郎、藤井岳直、走査型レーザー顕微鏡の技術と応用、九州大学中央分析センターニュース 122, Vol. 32, No. 4, pp. 1-8, 2013)

Table 2-1 に粗さ計測が行える他の手法との比較を示す。

CLSM は、SEM、SPM と比較すると分解能は劣るが SEM で必要な蒸着などの前処理は不要であり、大気中での観察が可能である。また、SEM では三次元情報を得るのは困難である。一方で SPM や触診式粗さ計のようなプローブを表面に接触させることで粗さ情報を得る方式では、上述した柔らかい汚れ成分の付着状態などが測定により変形する恐れがある。さらに、汚れ状態の観察では目視可能な比較的低倍率（サブ mm オーダー）の光学像で外観の変化を観察することがあるため同倍率程度で光学像と高さ像を同時に取得できる点も汚れ観察で CLSM が有効な点として挙げられる。

Table 2-1 付着汚れ観察における表面観察、測定手法の比較

	CLSM	SEM	SPM	触針式粗さ計
前処理不要	○	×	○	○
非接触	○	○	△	×
大気中観察	○	×	○	○
高分解能観察	○	◎	◎	×
三次元計測	○	×	○	△
同倍率光学像同時取得	○	△	×	×

粗さ測定

Table 2-2 に各表面の形状を表す指標として国際規格 (ISO 25178)⁸⁾ で定義されている三次元表面形状パラメータの一覧を示す。また、Fig. 2-10 に代表的なパラメータである算術平均粗さ Sa の概念図と式 2-5 に算出式を示す。

Table 2-2 ISO 25178 で規定される三次元表面性状パラメータ

表面性状カテゴリ	パラメータ	名称
高さパラメータ	Sq	二乗平均平方根
	Ssk	スキューネス（偏り度）
	Sku	クルトシス（尖り度）
	Sp	最大ピーク（頂上）高さ
	Sv	最大ピット（窪底）深さ
	Sz	最大表面凸凹高さ（Sp+Sv）
	Sa	算術平均
機能パラメータ	Sk	コア部のレベル差
	Spk	突出山部高さ
	Svk	突出山部深さ
	SMr1	突出山部とコア部を分離する負荷面積率
	Smr2	突出山部とコア部を分離する負荷面積率
	Sxp	負荷面積率97.5%から50%
機能（体積）パラメータ	Vvv	谷部の空隙容積（負荷面積率80%）
	Vvc	コア部の空隙容積（負荷面積率10%から80%）
	Vmp	山部の実体体積（負荷面積率10%）
	Vmc	コア部の実体体積（負荷面積率10%から80%）

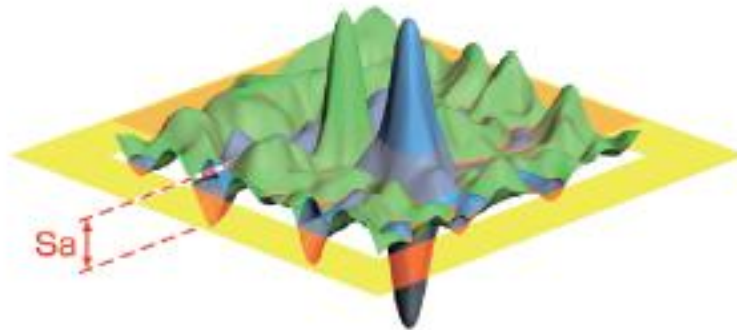


Fig. 2-10 算術平均粗さ Sa の概念図（引用：中島秀郎、藤井岳直：走査型レーザー顕微鏡の技術と応用、九州大学中央分析センターニュース 122, Vol. 32, No. 4, pp. 1-8, 2013）

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x, y)| dx dy \quad (\text{式 2-5})$$

4. 光沢度計 9, 10)

光沢は反射光の強さの空間分布の相違に起因しており、拡散反射光、正反射光の二種類の要因がある。

光沢度とは、屈折率 1.567 のガラス面の鏡面反射光束 φ_{0s} を基準として、規定された入射角 θ に対して、試料面からの鏡面反射光束 φ_s を測定することである。光沢度の測定概念 Fig. を Fig.2-11 に示す。例えば、入射角 $\theta_i = 60^\circ$ 、反射角 $\theta_r = 60^\circ$ としたときの同ガラスの反射率は約 10% となるので、この値が光沢度 $G_s(60^\circ) = 100$ と定義される。JIS では物理的に測定した光沢度と視感光沢との対応を考慮し、高光沢のものは入射角 20° 、低光沢のものは入射角 85° で測定する。光源は白色光であり、その分光特性は CIE 標準光源 C の分光特性は紫外部を除いた平均的な昼光を示す。

式 2-6 に JIS Z 8741 : 1997¹¹⁾ で定義される光沢度の計算式を示す。

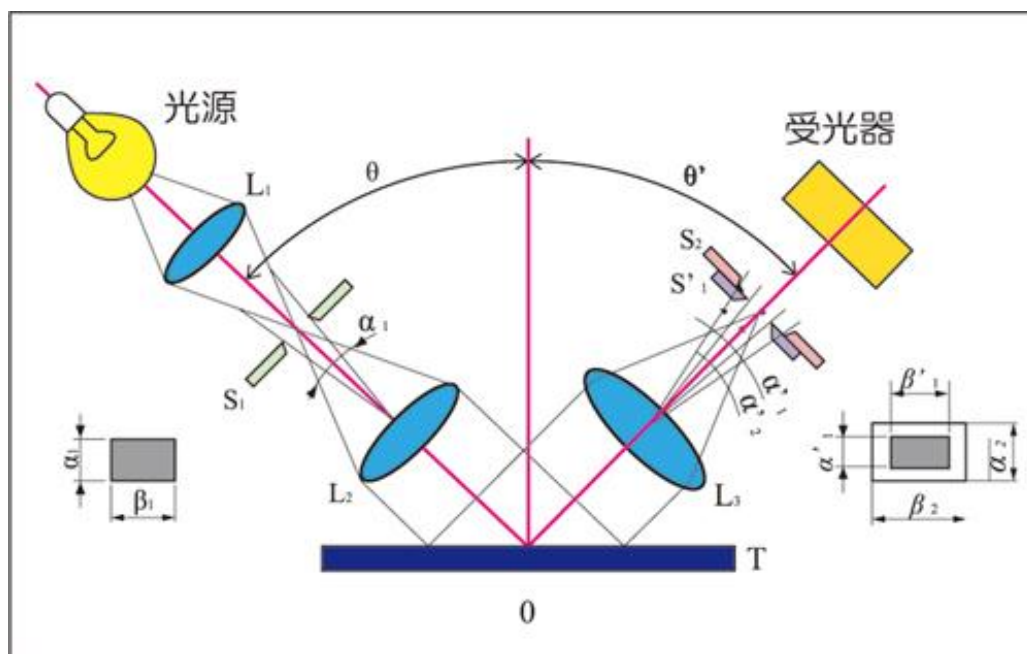


Fig. 2-11 光沢度計と光沢度測定概念図 (引用：日本電色工業株式会社 HP、<https://www.nippondenshoku.co.jp/web/japanese/products/column05.htm>)

$$G_s(\theta) = (\varphi_s / \varphi_{0s}) \times 100(\%) \quad \text{(式 2-6)}$$

汚れの評価における光沢度測定に関しては、例えば、建築床のフローアポリッシュ後の表面の測定 (JISK 3920)¹²⁾ などで使用されており、光沢度の低下は正反射の低下 (拡散反射の増加) を示している。

5. 接触角測定と表面エネルギー^{13, 14)}

接触角測定は固-液界面の濡れ性を評価するのに用いられる。液滴試料を固体試料に接触させた時に液滴が形成するなす角が接触角である (Fig. 2-12)。また、接触角の比較から固体の表面自由エネルギー (表面張力) を解析することが可能である。その他、撥水性、親水性、接着・濡れ性、洗浄・改質等、様々な評価が行われている。

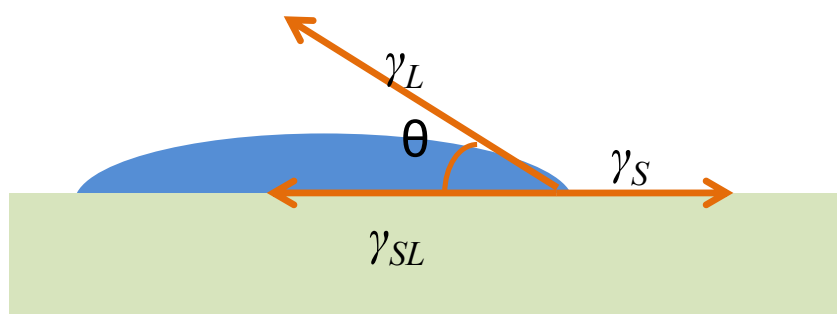


Fig. 2-12 接触角の概念図

γ_L : 液体の表面張力、 γ_S : 固体の表面張力、 γ_{SL} : 固体と液体の界面張力

固体表面上の液滴を水平方向から観察した際に固体の表面張力 (γ_S)、液体の表面張力 (γ_L)、固体と液体の界面張力 (γ_{SL}) がそれぞれ働き、静止状態ではこれら 3 つの力は釣り合っていることになる。この 3 つの力の釣り合いを示したのが Young の式である。

$$\gamma_S = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (\text{式 2-7})$$

また、固液界面の接着仕事 (W_{SL}) は以下の Dupre の式で表される。

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (\text{式 2-8})$$

式 2-7 と式 2-8 を用いて以下の Young-Dupre の式となる。

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (\text{式 2-9})$$

また、固体と液体の界面張力 (表面自由エネルギー) (γ_{SL}) は畑・北崎、拡張ホークスの式を用いて以下のように表される。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \left(2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} + 2\sqrt{\gamma_S^h \gamma_L^h} \right)$$

(式 2-10)

γ_S^d : 固体の分散力成分、 γ_S^p : 固体の双極子成分、 γ_S^h : 固体の水素結合成分、
 γ_L^d : 液体の分散力成分、 γ_L^p : 液体の双極子成分、 γ_L^h : 液体の水素結合成分

式 2-8 と式 2-9 は式 2-10 を用いて以下のように表される

$$\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} + \sqrt{\gamma_S^h \gamma_L^h} = \frac{\gamma_L(1+\cos\theta)}{2} \quad (\text{式 2-11})$$

ここで、表面自由エネルギーが未知な固体表面に対し、表面張力が既知 (γ^d 、 γ^p 、 γ^h の値もすべて既知) である液体で接触角を測定し、式 2-11 に値を入れることで、三つの未知数 γ_S^d 、 γ_S^p 、 γ_S^h に対する方程式ができる。この 3 元 1 次連立方程式によりこの 3 つの未知数と固体と液体の接着仕事、固体と液体の界面自由エネルギーを算出することができる。

接触角測定については、Fig. 2-13 に示すような $\theta/2$ 法が用いられる。液滴の重力からの影響が無視できると仮定することで $\theta=2\theta_1$ が成り立つことを利用して液滴の半径 r と高さ h を用いて以下の式で求める。

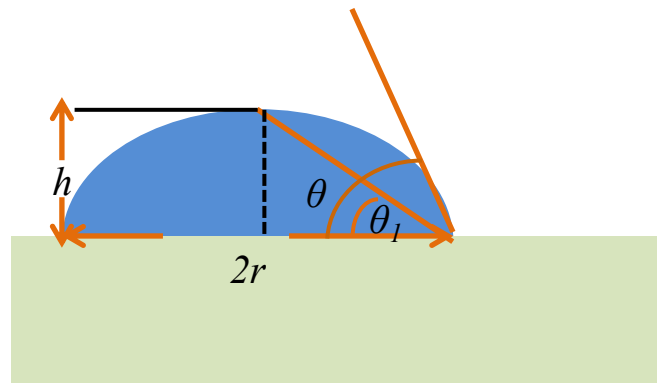


Fig. 2-13 接触角測定 ($\theta/2$ 法) の概念図

$$\tan \theta_1 = \frac{h}{r} \quad (\text{式 2-12})$$

$$\theta = 2 \tan^{-1} \frac{h}{r} \quad (\text{式 2-13})$$

6. まとめ

本章では、水まわりの汚れ、材料を評価、分析する手法について概説した。水まわりの汚れと材料との関係を明らかにするためには物質の定量的な変化として捉える場合や外観の変化、濡れ性の変化などを総合的に評価、分析することが重要である。測定条件等は付録に記載した。

参考文献

- 1) R. M. SILVERSTEIN, F. X. WEBSTER 著, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修, 鎌田利紘 訳: 有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMR の併用—, 第 6 版, 東京化学同人, pp. 73-141, 1999.
- 2) 田中誠之, 寺前紀夫: 赤外分光法 (機器分析実技シリーズ), 共立出版, pp. 26, 1993.
- 3) 大西晃宏: フーリエ変換赤外分光分析法, ネットワークポリマー, Vol. 32, No. 1, pp. 50-57, 2011.
- 4) 尾西晃宏: 赤外顕微鏡と IR イメージング, ぶんせき, pp. 86-87, 2013.
- 5) オリンパス (株) ホームページ: レーザー顕微鏡の基本原理, https://www.olympus-ims.com/ja/knowledge/metrology/lext_principles/
- 6) 中島秀郎, 藤井岳直: 走査型レーザー顕微鏡の技術と応用, 九州大学中央分析センターニュース 122, Vol. 32, No. 4, pp. 1-8, 2013.
- 7) 白江智弘: レーザー光を利用した表面形状評価技術, 表面技, Vol. 57, No. 8, pp. 559-563, 2006.
- 8) ISO 25178:2015. Geometric Product Specifications (GPS) – Surface texture.
- 9) 蓮沼宏, 谷水護郎: 光沢度測定法, 計測, 第 10 巻, 第 7 号, pp. 433-438, 1960.
- 10) 米原牧子, 鈴木圭介, 木原幸一郎, 木嶋彰, 磯野宏秋, 杉林俊雄: 5052 アルミニウム合金の表面凹凸が光沢度に及ぼす影響, 軽金属, 第 33 巻, 第 4 号, pp. 163-168, 2003.
- 11) JIS Z 8741:1997 鏡面光沢度—測定方法
- 12) JIS K 3920:2009 フロアーポリッシュ試験方法
- 13) ドゥジェンヌ, ブロシヤール—ヴィアール, ケレ著, 奥村剛訳: 表面張力の物理学, pp. 16-17, 2009.
- 14) J. N. イスラエルアチヴィリ著, 近藤保, 大島広行訳: 分子間力と表面力 第 2 版, pp. 301-3013.

第 3 章

浴室材料表面における 汚れ濃度の実態把握と 真菌増殖への寄与

1.はじめに

浴室や洗面化粧台、トイレ、キッチンなどの水まわりと呼ばれる住宅設備では、ヒトの入浴や排泄行為、調理等に伴い残留する成分(以下、汚れ)と水分を栄養とすることで、住宅設備材料表面に細菌や真菌などの微生物が増殖することがある¹⁾。

近年、日本国内の浴室は、構成部材を予め成型し、施工現場で組み立てるユニットバスが一般的である。ユニットバスは、在来工法と比較して施工期間が短く、サイズや付属機器の自由度も高いことから、近年集合住宅ではほぼ 100%、戸建て用住宅でも 60%以上の普及率と言われている²⁾。

一方で、近年のマンション等の住宅では、高气密高断熱化が進んでいるが、換気が不十分な場合では高湿度環境が維持されやすいことが指摘されている³⁾。また、ユニットバスを構成する部材の大部分は樹脂材料を用いていることから、入浴に伴い排出される疎水性の皮脂汚れ等が付着しやすいと考えられる。

以上から、浴室は、室内環境において微生物が増殖しやすい環境にあると考えられる。

浴室内の真菌の菌叢については、いくつかの報告がある。森山らは、日本国内の住宅 63 件と、ホテル 21 軒をそれぞれ調査し、*Cladosporium*, *Phoma*, *Penecilliu* が優先種であることを報告している⁴⁾。また、新らは、浴室を含めた室内環境中の微生物の存在を調査しており、森山らと同様に主要な真菌として *Cladosporium* が優先種であることを報告している⁵⁾。さらに、濱田らは、在来工法浴槽とユニットバスの比較を行っており、ユニットバスでは *Cladosporium* に加えて *Exophiala* の検出率が増加していることを報告している⁶⁾。

室内環境において、真菌が問題となるのは、建築基材への影響と、健康上の問題がある⁷⁾。

建築基材への影響として、真菌が肉眼で確認できる際には既に基材にダメージを与えている状態であり経済的な損失を与える可能性がある。健康上の問題となるのは主に真菌過敏症である。

Cladosporium spp., *Alternaira* spp., *Penecillium* spp., *Aspergillus* spp., *Fusarium* spp. などの浴室室内でも検出される真菌がアレルギーとなることが分かっている⁸⁾。

また、細菌や酵母、真菌の中には増殖に伴い発色するものもあり、消費者にとって家庭内で真菌(カビ)が最も気になる部位との調査結果⁹⁾もある。

上述したような真菌により生じる種々のリスクを考慮して、WHO は、建物におけるカビ汚染は臭いや、不快感、喘息やアレルギー、家財の損壊などの観点から対策を講じるべきと報告した¹⁰⁾。浴室内の真菌が増殖するために必要な栄養源となり得る汚れ成分としては、浴室での入浴行為に伴いヒトから排出される皮脂や角質、毛髪等のケラチンタンパクなどで構成されるヒト垢や、金属石鹸、などが挙げられる¹¹⁾。

浴室内で実際に残存している汚れレベルの実態として、久永らは、浴室壁から回収した汚れを機器分析により定量し、金属石鹸、界面活性剤、脂肪酸、トリグリセリドで構成されていたことを報告しているが¹²⁾、報告例が非常に少なく、また、浴室内の部位ごとの汚れ成分の構成比は明らかではない。

そこで、本章では浴室(ユニットバス)を対象に部位ごとの汚染実態を定量的に明らかにし、汚れ成分の量、構成と真菌量についての相関を明らかにすることを目的としている。

加えて、浴室内で一般的な真菌である *Cladosporium* に対して実際の汚れ濃度レベルでの資化性を検討し、寄与の推定を行った。

2. 方法

2.1 サンプルング

ユニットバスを設置している神奈川県内の 6 家庭についてサンプルングを行った。サンプルング箇所に関しての特徴を Table 3-1 に示す。

サンプルングは、全ての家庭について、最後の入浴後 8 時間以上経過した後に行った。

サンプルング箇所は、ユニットバスの天井(点検口蓋)、壁上部・下部、扉、床、浴槽エプロン部、カウンター裏、パッキン目地、排水口部(ピット、喫水部)の 10 か所で行った。汚れ及び真菌は、以下の方法で採取した。エタノール溶液(水/エタノール= 1:1)、又はヘキサンを染みこませた綿棒、又は石英ウールを用いて 2 cm × 2 cm の範囲を掻き取った。また、真菌及び酵母は、滅菌綿棒を用いて同様に回収した。

Table 3-1 General information of sampling site

Site	Architectural style	Age of building (year)	Family size (Person)	Total daily family bathing time (hr/d)
Fujisawa	apartment	>10	3	0.5-1
Yokohama	detached	3-5	3	0.5-1
Chigasaki	detached	3-5	4	0.5-1
Yokohama	detached	3-5	3	0.5-1
Chigasaki	detached	>10	3	>1
Yokohama	detached	<3	4	>1

2.2 測定前処理と分析条件

サンプリング後の綿棒又は石英ウールをヘキサン 2 mL で抽出し、5 mg の KBr と乳鉢で混合し、全量を 5 MPa で 10 秒加圧することで KBr 錠剤を作成した。

作成した KBr 錠剤はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR: Agilent 660IR) を用いてケラチンタンパク、皮脂、金属石鹸、水垢の各汚れを定量した。測定は、波長範囲 400-4000 cm^{-1} で、分解能 4 cm^{-1} 、64 回スキャンすることで行った。

各汚れ成分は、ケラチンタンパク (1655 cm^{-1})、皮脂(脂肪酸類 (1710 cm^{-1})、トリグリセリド (1740 cm^{-1})、金属石鹸 (1575 cm^{-1})、水垢 (1090 cm^{-1}) の各成分を反映するピークを用いて定量した。

また、主に石鹸やボディシャンプーなどのパーソナルケア製品を反映した成分として、脂肪酸 Na (ラウリン酸、ミリスチン酸、リノール酸、オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸の Na 塩) を、コロナ荷電化粒子検出器 (Corona Charged Aerosol Detector) を備えた高速液体クロマトグラフィー (HPLC: Waters Alliance 2695, Detector: Dionex Corona CAD) で定量した。

定量した汚れ成分量は、回収範囲面積で除すことで、汚れ表面濃度($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)として示した。回収した真菌及び酵母は PDA 培地を用いて培養した後にコロニー数をカウントして定量した。

2.3 汚れ成分の資化性評価試験

浴室の代表的な汚れと考えられるヒト垢、金属石鹸(パルミチン酸 Ca、オレイン酸 Ca、ステアリン酸 Ca の混合)、アガロース(和光純薬製)を 500, 5,000 $\mu\text{g}/\text{mL} \times 2 \text{ mL}$ 添加した寒天培地に対して、浴室を始めとした室内環境中の代表的な真菌である *Cladosporium. sp* を 1.0×10^3 個/ $\text{mL} \times 100 \mu\text{L}$ 加え、25 $^{\circ}\text{C}$ 、100 RH% で 1 週間培養しコロニー数をカウントした。

ヒト垢に関しては、20 代から 50 代の男性 5 名から回収したヒト垢をオートクレーブで滅菌処理したものを標準ヒト垢とし、寒天培地に加えた。

さらに、標準ヒト垢をヘキサンで抽出することで皮脂成分を除去して作成した標準角質、および代表的なトリグリセリドとしてトリオレイン(東京化成)を準備し、ヒト垢と同様に試験を行った。

アガロースと、金属石鹸はそれぞれ標準試薬を用いた。また、コントロールとして汚れを加えない寒天培地についても同様に試験を行った。

3. 結果および考察

3.1 浴室内汚れ及び真菌濃度の実態把握結果

Table 3-2 にユニットバス (n=6) の部位ごとの汚れ種、濃度の平均値を示す。合わせて、真菌、酵母濃度の平均値と検出率を示す。また Fig.3-1 にユニットバスの部位ごとの汚れ濃度の構成比を示す。

Table 3-2 Compositions and total density of dirt on various parts of bathroom

	Fungi (cfu/cm ²)	Metal Soap (µg/cm ²)	Keratin (µg/cm ²)	Triglyceri des (µg/cm ²)	Fattyacids (µg/cm ²)	Limescale (µg/cm ²)	Fattyacid salts (µg/cm ²)	Total Dirt (µg/cm ²)
Ceiling	0.4	0.3	1.8	1.5	5.5	1.0	47	57
Upper part of the wall	N.A	1.2	11	1.5	9.2	16	39	78
Botom of the wall	1300	25	66	62	10	4.7	45	210
Door	370	11	34	11	7.5	13	52	130
Backsides of the counter	2900	7.0	160	49	7.9	27	41	290
Floor around the drain	67	4.6	26	24	6.2	9.9	42	110
Bottom of the bath apron	2900	59	300	150	7.5	52	43	620
Packing	N.A	35	130	42	8.2	37	41	250
Drain pit	8400	2.2	160	13	8.0	20	45	250
Wall surface of the outlet port	13000	8.3	460.0	300.0	9.8	0.3	12	790
Ave.	3700	15.4	130	66	8.0	18	41	280
S.D	9000	43.0	290	180	4.1	38	14	490

N.A.: Not Analyzed.

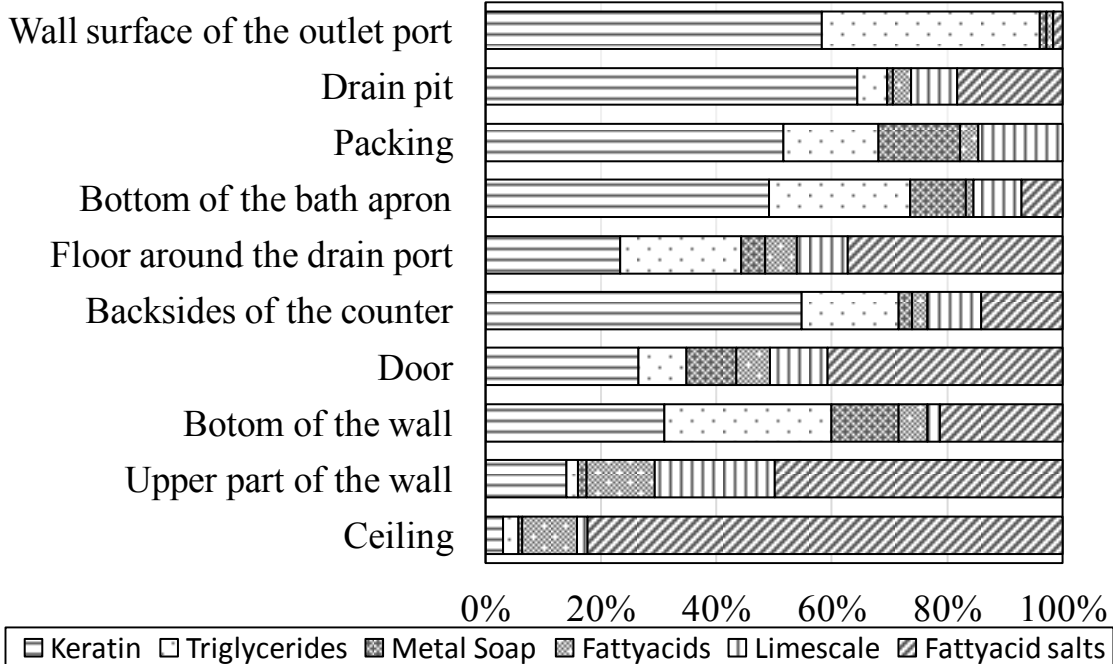


Fig. 3-1 Composition of the dirt on various parts of bathrooms (n=6).

全汚れの濃度範囲は 57-790 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。また、部位ごとの傾向を見ると、いずれのユニットバスも天井が最も汚れ濃度が低く、バスエプロン部や排水口部の汚れ濃度が高く、排水口壁部の汚れ濃度が最も高かった。

真菌、酵母濃度の傾向についても汚れ濃度と同様の傾向を示し、天井が最も低く、排水口壁部が最も濃度が高かった。検出率について、真菌は、排水ピット (83%)、カウンター裏 (66%) で高い傾向を示した。酵母については、排水口壁部 (100%)、扉 (100%)、カウンター裏 (83%) と続き、真菌よりも検出率が高い部位もあった。

また、汚れの総濃度の平均値に対する構成比は、ケラチンタンパクが最も高く (50%)、トリグリセリド (24%)、脂肪酸 Na (15%) とそれぞれ続き、主要 3 成分で汚れ成分の約 90% を占めた。

さらに、部位ごとに汚れの構成比をみると、天井、壁上、扉部、排水口周辺床では脂肪酸 Na 類がそれぞれ 82%, 41%, 41%, 37% で主成分であった。

一方で、残りの壁下、カウンター裏、バスエプロン下、パッキン、排水ピット、封水筒は、ケラチンタンパクが、それぞれ 31%, 49%, 52%, 63%, 58% で主成分であった。

トリグリセリドは、ケラチンタンパクと似通った傾向を示し、壁下、カウンター裏、バスエプロン下、パッキン、封水筒ではケラチンタンパクに次いで高い成分であった。

水垢は壁上で比較的高い構成比であった。また、金属石鹼成分は各部位で最も低い構成比であった。

次に、浴室内の真菌濃度と各汚れ濃度及び各汚れ成分間で相関分析 (有意水準 5%) を行った結果を Table 3-3 に示す。各濃度データは対数変換した後に相関係数を算出した。

Table 3-3 Correlation analyses of dirt concentrations and microbial counts (n=10).

	Fungi	Yeast	Metal Soap	Keratin	Triglycerides	Fattyacids	Limescale	Fattyacid salts	Total Dirt
Fungi	—	0.68*	0.67*	0.97**	0.80**	0.80**	0.26	-0.41	0.86**
Yeast	0.68*	—	-0.49	0.50	0.22	0.57	-0.74*	-0.73*	0.42
Metal Soap	0.67*	-0.49	—	0.74*	0.79**	0.45	0.40	-0.08	0.69*
Keratin	0.97**	0.50	0.74*	—	0.89**	0.57	0.20	-0.47	0.95**
Triglyceride	0.80**	0.22	0.79**	0.89**	—	0.45	-0.04	-0.53	0.92**
Fattyacids	0.80**	0.57	0.45	0.57	0.45	—	-0.04	-0.44	0.51
Limescale	0.26	-0.74*	0.40	0.20	-0.04	-0.04	—	0.68*	0.00
Fattyacid salts	-0.41	-0.73*	-0.08	-0.47	-0.53	-0.44	0.68*	—	-0.58
Total Dirt	0.86**	0.42	0.69*	0.95**	0.92**	0.51	0.00	-0.58	—

The correlation analysis performed using logarithm converted data.

*** Significant at 5% and 1% level, respectively.

真菌濃度と有意な正の相関があったのは、酵母濃度 ($r = 0.68$)、金属石鹼濃度 ($r = 0.67$)、ケラチンタンパク濃度 ($r = 0.97$)、トリグリセリド濃度 ($r = 0.80$)、脂肪酸濃度 ($r = 0.80$)、全汚れ濃度 ($r = 0.86$) であった。酵母濃度について、有意な負の相関がみられたのは、水垢濃度 ($r = -0.74$)、

脂肪酸 Na 濃度 ($r = -0.73$) であった。

金属石鹼は、ケラチンタンパク濃度 ($r = 0.74$)、トリグリセリド濃度 ($r = 0.79$)、全汚れ濃度 ($r = 0.69$)と有意な正の相関を示した。ケラチンタンパク濃度は、トリグリセリド ($r = 0.89$)、全汚れ濃度 ($r = 0.95$) と有意な正の相関を示した。トリグリセリド濃度はケラチンタンパクと濃度と同様の傾向を示し、全汚れ濃度と有意な正の相関 ($r = 0.92$) を示した。水垢濃度は、脂肪酸 Na 濃度 ($r = 0.68$) と有意な正の相関を示した。

3.2 浴室内汚れ濃度及び部位ごとの構成比の傾向

次に浴室内の汚れ濃度、部位ごとの成分の構成比の傾向に関して考察する。

まず、浴室内の各部位の平均汚れ濃度をみると、位置の高い部位から低い部位になるにつれて平均濃度が上昇している傾向にある。

通常、日本の浴室内で洗浄行為がなされるのは、床部(洗い場)である¹³⁾。そこで身体の洗浄に伴い発生したヒト垢などの汚れの一部が、壁下、床部等へ付着し、風呂桶やシャワーを用いた流水により洗い流された汚れ成分は、排水口部へ流れ落ち、流水で排出することができない汚れ成分が、浴室内の各部位に残存するものと考えられる。

従って、汚れ発生部位であるヒトの身体から遠い天井や壁上部は汚れ濃度が低く、浴室外へ汚れ成分を含んだ流水(汚水)を排出する排水口部が最も汚れ濃度が高くなったものと考えられる。

また、排水口部は、通常封水と呼ばれる排水(含汚水)による溜水が存在するため、汚水の滞留時間が他の部位と比較して長く、排水口部壁面への汚れの付着を促進していると考えられる。

特に、排水口部は、他の部位と比較してトリグリセリドの比率が高くなっていることから、疎水性の汚れ成分を含んだ汚水が、排水口部で封水として滞留した際に、樹脂性の排水口の壁面に付着、濃縮したものと考えられる。

トリグリセリドの付着については、久永らが、樹脂製の浴槽内では、入浴時間に伴い増加していることを報告しており¹⁴⁾、樹脂製の排水口でも同様に疎水性相互作用による吸着が発生しているものと考えられる。

次に、部位ごとの汚れ成分の構成比の特徴をみると、主成分が、脂肪酸 Na 又はケラチンタンパクの部位に大別される。脂肪酸 Na が主成分であった部位は、天井、壁上、扉部、排水口周辺床であったが、排水口周辺床を除くこれらの部位は、主に石鹼やボディーソープなどを用いて身体を洗う際に、その一部が、飛散し付着したものが残存したと考えられる。

脂肪酸 Na が主成分であった部位は、浴室内では相対的に高い位置であること、また、ケラチンタンパクが主成分であった部位と比較して、汚れ濃度が相対的に低かったことから、洗浄行為の中で発生する汚れの一部のみが付着していると考えられる。

一方で、その他の部位は、ケラチンタンパクが汚れの主成分であった。これらの部位は、浴室内では身体の大部分よりも低い位置であるため、身体の洗浄、洗顔、洗髪などの入浴時に行われる洗浄行為からヒト由来のケラチンタンパクが発生し、すすぎ洗い後に各部位に残存したものと考えられる。

また、排水口周辺床に関しては、他のケラチンタンパクが主成分である部位と同様にすすぎ洗い後に発生する汚れが付着すると考えられるが、排水口部から近く、かつ、排水口部へ流れ落ちるように勾配を有している部位であるため、床部への残存よりは排水口部への流入が大きくなっているためケラチンタンパク比率が低下していると考えられる。

3.3 浴室内の部位ごとの真菌濃度と濃度及び部位ごとの汚れ構成成分間の相関

真菌濃度と各汚れ濃度との相関分析の結果 (Table 2, 3) をみると、真菌濃度はケラチンタンパク、トリグリセリド濃度と有意な正の相関を示し、かつ、ケラチンタンパクとトリグリセリドの濃度間においても有意な正の相関を示していた。

まず、ケラチンタンパク濃度とトリグリセリド濃度が有意な正の相関を示したことについて、ヒト垢の構成成分として角質とトリグリセリドを含んだ皮脂成分であることが報告されており¹⁵⁾、ヒト垢が浴室内に汚れとして付着した際にも、角質が皮脂を含んだ状態で洗い落とされたものと考えられる。

さらに、真菌濃度とヒト垢 (ケラチンタンパク、トリグリセリド) 濃度が、有意な正の相関を示したことについては、真菌はヒト垢を栄養源として増殖していることを示唆している。

これは、井原が、ヒト4人が入浴したヒト垢を含む入浴水を用いて *Cladosporium* の増殖を確認しており¹⁶⁾、実環境中でも矛盾しない結果が得られたものと考えられる。

金属石鹼についても、真菌濃度、ケラチンタンパク濃度、トリグリセリド濃度とそれぞれ有意な正の相関を示していた。

金属石鹼については、李らが、*Cladosporium* に対して、石鹼 (パルミチン酸 Na) と変性した石鹼 (金属石鹼: パルミチン酸 K) を用いてそれぞれ用いて資化性を評価した結果を報告している¹⁷⁾。李らの試験では、石鹼及び金属石鹼単体では、*Cladosporium* の増殖はみられなかった一方で、各石鹼にケラチン粉末を加えた結果、金属石鹼上にケラチン粉末を加えた場合のみで増殖が確認されたことを報告している。

このことから石鹼成分には、抗真菌効果が示唆される一方で、金属石鹼ではその効果が失われ、金属石鹼上にケラチンが付着することで増殖を促進していると考えられている。

この考察については、本研究での真菌濃度と金属石鹼濃度及びヒト垢濃度の相関からも支持され、浴室実環境中では、金属石鹼とケラチンタンパクが複合的に存在するため金属石鹼の抗真菌効果は限定的だと考えられる。

一方で、脂肪酸 Na 濃度については、真菌濃度と弱い相関 ($r = -0.41$) がみられるものの、有意差がない結果であった。

この違いについて、李らの試験は、汎用石鹼を用いたもので抗菌剤を有しないことが記載されているが、脂肪酸 Na 以外の成分 (香料や金属封止剤等) を含んだ結果であるため、脂肪酸 Na 単独の効果を示したのではなく他の成分との相乗的な効果による可能性も考えられる。

また、本研究では、真菌種を特定していないため、浴室環境中で脂肪酸 Na による抗真菌効果が認められるものと認められないものが混在している可能性がある。

また、脂肪酸 Na は水垢濃度と有意な正の相関を示していることについては以下のように考察す

る。水垢は、主に水道水中のシリカが析出したものであり、水道水の存在を示している。一方、脂肪酸 Na を含んだ石鹼やボディーソープは、通常流水とともに洗い流されるが、浴室各部位に泡状に飛散することで脂肪酸 Na は、水道水とともに残存したものと考えられる。

これは、浴室部位ごとに全汚れ濃度に対しての水垢と脂肪酸 Na 濃度比をみると、平均濃度に対しての平均水垢、平均脂肪酸 Na 濃度比が 20%程度であるのに対して、天井 (84%)、壁上 (74%)、扉 (50%) と位置が高い部位で構成比が相対的に高くなっていることと、位置が高い部位は汚れ濃度が相対的に低いことから、身体の洗浄と比較して飛散による影響が相対的に大きくなっていると考えられる。

酵母濃度については、脂肪酸 Na と有意な負の相関を示していることから、酵母については種を限定せずに増殖を抑制する効果を示唆している。

一方で、酵母濃度と水垢濃度が負の相関を示すことに関して、酵母は通常水分活性 (A_w) が 0.88 程度と水分を必要とすることから¹⁸⁾、矛盾すると考えられる。これは、水垢として残存する水道水中には脂肪酸 Na が混在していることが示唆されるため、その抗真菌効果から脂肪酸 Na を含んだ水道水が残存している箇所では、増殖も抑制されたものと考えられる。

脂肪酸濃度については、真菌濃度と正の相関を示したが、他の成分との有意な相関はみられなかった。脂肪酸の発生源としては、ヒト由来と微生物由来の大きく2つが考えられる。ヒト由来に関しては、ヒトの皮脂中のトリグリセリドが常在菌のリパーゼによって代謝されることで産生される¹⁹⁾。

また、微生物由来については、細菌、真菌などの微生物の脂質代謝によって産生されるものがあり、森山は、*Cladosporium* が強いリパーゼ活性を有することを報告している²⁰⁾。

さらに、脂肪酸類は、水道水中の金属イオン (Ca, Mg など) と結合することで金属石鹼が生成し、脂肪酸を消費しうるが、常温では金属イオンは脂肪酸 Na と容易に反応するため²¹⁾、脂肪酸類が金属石鹼として消費される可能性は低いと考えられる。

本研究では、脂肪酸類の濃度は、ケラチンタンパクやトリグリセリドなどのヒト垢由来の成分や金属石鹼濃度とは有意な相関を示していないことから、脂肪酸類は主に微生物の代謝由来と考えられる。

3.4 汚れ成分の資化度の検討

各汚れを寒天培地に 500 $\mu\text{g/mL}$, 5,000 $\mu\text{g/mL}$ 添加した *Cladosporium. sp* の資化度を検討した結果を Fig. 3-2, Fig. 3-3 にそれぞれ示す。

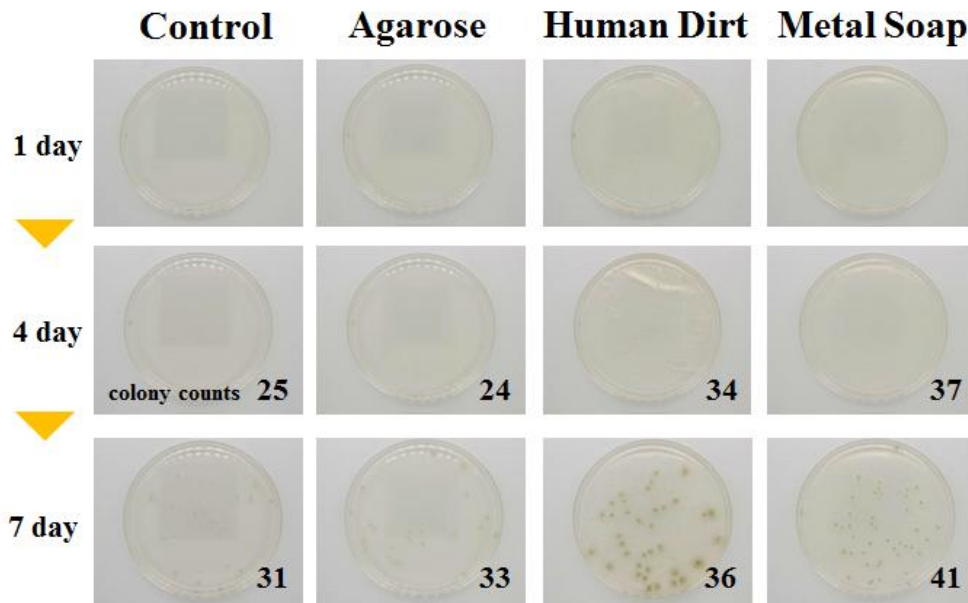


Fig. 3-2 Results of utilization test of bathroom dirt by *Cladosporium* (Concentration of dirt in culture medium = 500 $\mu\text{g/mL}$). The number in each photo shows colony counts. The days of the left edge of this figure shows incubation time.

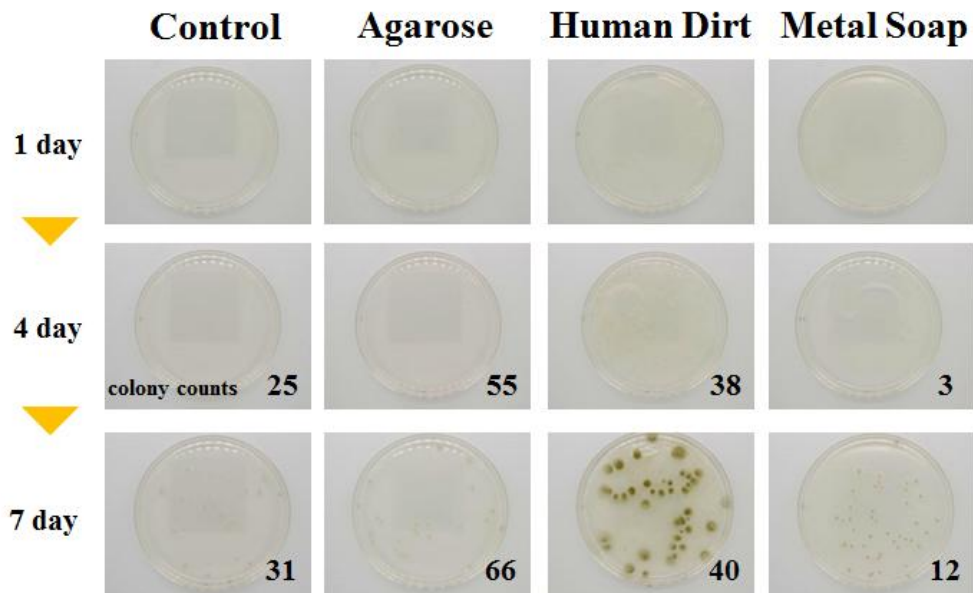


Fig. 3-3 Results of utilization test of bathroom dirt by *Cladosporium* (Concentration of dirt in culture medium = 5,000 $\mu\text{g/mL}$)

Fig. 3-2 をみると、コントロールである寒天培地に対して標準ヒト垢のみがコロニー数の増殖が発色を伴う形で観察された。また、金属石鹸はコロニー数が増加傾向であった。

また、Fig. 3-3 をみると、コントロールに対してアガロースはコロニー数が 2 倍に増加していた。また、標準ヒト垢は、500 $\mu\text{g/mL}$ の際とコロニー数は同程度あるが、発色がより顕著にみられた一方で、金属石鹸はコロニー数がコントロールの 3 分の 1 程度に減少していた。

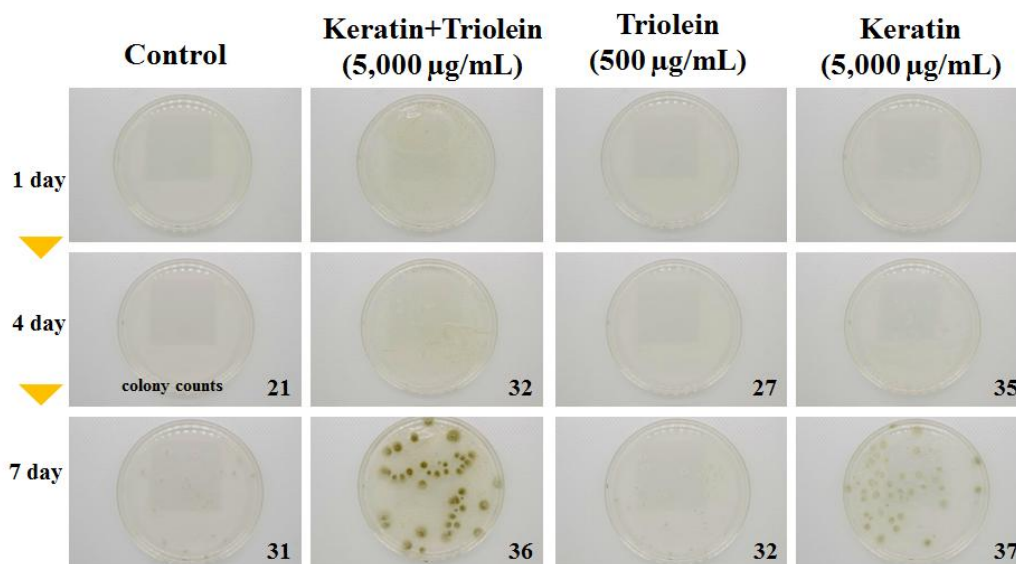


Fig. 3-4 Result of utilization test of bathroom dirt by *Cladosporium* (Concentration of dirt in culture medium = Keratin + Triolein (5,000 + 500 $\mu\text{g/mL}$), Triolein (500 $\mu\text{g/mL}$), Keratin (5,000 $\mu\text{g/mL}$))

次に、標準ヒト角質と代表的なトリグリセリドであるトリオレインについて、標準ヒト角質は 5,000 $\mu\text{g/mL}$ 、トリオレインは 500 $\mu\text{g/mL}$ とそれらを混合したものの 3 種類でそれぞれ資化性試験を行った結果を Fig. 3-4 に示す。

これは、実環境中の汚染レベルを踏まえたものであり、シャーレ径 (90 ϕ) を踏まえると、ケラチンタンパク、トリグリセリドの表面濃度としてそれぞれ 160, 15 $\mu\text{g/cm}^2$ 程度になり、本研究の排水ピットのケラチンタンパク、トリグリセリドの平均濃度 160, 13 $\mu\text{g/cm}^2$ に対応するものである。

それぞれ資化性試験を行ったところ、標準ヒト角質単独においてもコロニー数が増殖したが、発色が弱い傾向にあった。また、トリオレインについては、コントロールとほぼ同様であった。

一方で、標準ヒト角質 (5,000 $\mu\text{g/mL}$) にトリグリセリド (500 $\mu\text{g/mL}$) を加えたものでは、標準ヒト垢と同様に発色を伴いながらコロニーの増殖がみられた。

3.5 汚れ成分の *Cladosporium* 増殖への寄与について

汚れ濃度 500 $\mu\text{g/mL}$ の結果については、標準ヒト垢のコロニー数が増殖傾向であった。この濃度レベルは、浴室内の実環境中では天井や、壁上の汚染レベルに相当する。天井部は、汚れ濃度レベルが低いにも関わらず一部の家庭で真菌が検出されているため、水分等の他の条件が整えば、*Cladosporium* などの真菌が増殖し得ることを示唆している。

また、汚れ濃度 5,000 $\mu\text{g/mL}$ の結果については、浴室内の実環境中の汚れ濃度レベルとしては、排水口壁部やバスエプロン下などの高濃度部位を除いた汚染に対応した結果と考えられる。標準

ヒト垢については、実環境と対応した結果と考えられ、浴室内の真菌増殖の栄養分として主要な汚染源と考えられる。また、標準ヒト角質とトリオレインを用いた試験から、*Cladosporium* の増殖には、ケラチンタンパクに加えてトリグリセリドを含んだヒト垢の状態が好適であると考えられる。

このことに関しては、森山の報告²⁰⁾にあるように、*Cladosporium* は、皮脂を分解する高いリパーゼ活性に加えて、タンパク質を分解するプロテアーゼ活性を有している。さらに、ケラチンを分解可能なケラチナーゼ活性を有していることから、*Cladosporium* は、炭素源、窒素源をケラチンタンパクから摂取しつつ、皮脂成分を相補的に活用しているものと考えられる。

以上の因果関係を踏まえて、浴室内の主要な汚れ成分であるケラチンタンパク濃度から真菌濃度の単回帰モデルを作成した結果を Fig. 3-5 に示す。定常的にヒトが入浴を行い、真菌が既に発生している状態においては、本モデルは浴室中の真菌濃度を十分説明可能なモデルと考えられる。

金属石鹼については、5,000 $\mu\text{g/mL}$ では増殖抑制の傾向がみられており、資化試験と実環境中で真菌濃度と金属石鹼濃度が正の相関を示した相関分析の結果とは対応しなかった。

この結果に関しては、金属石鹼(脂肪酸金属塩)の中で、例えば、プロピオン酸 Ca は食品の防腐剤として²²⁾、また、パルミトレイン酸 Ca は抗菌性を有することが報告されている²³⁾ことから、本研究で試験した金属石鹼の中にも脂肪酸鎖長と金属イオン種の組み合わせによって抗真菌性を有するものを含んでいた可能性がある。

一方で、李らの報告¹⁴⁾で、金属石鹼(パルミチン酸 K)上にケラチンタンパクが存在した場合は、*Cladosporium* が増殖することと、実環境中では、これらの汚染物が複合的に存在していると考えられることから、金属石鹼の抗真菌性に対してケラチンタンパクの資化性が優先するものと考えられる。

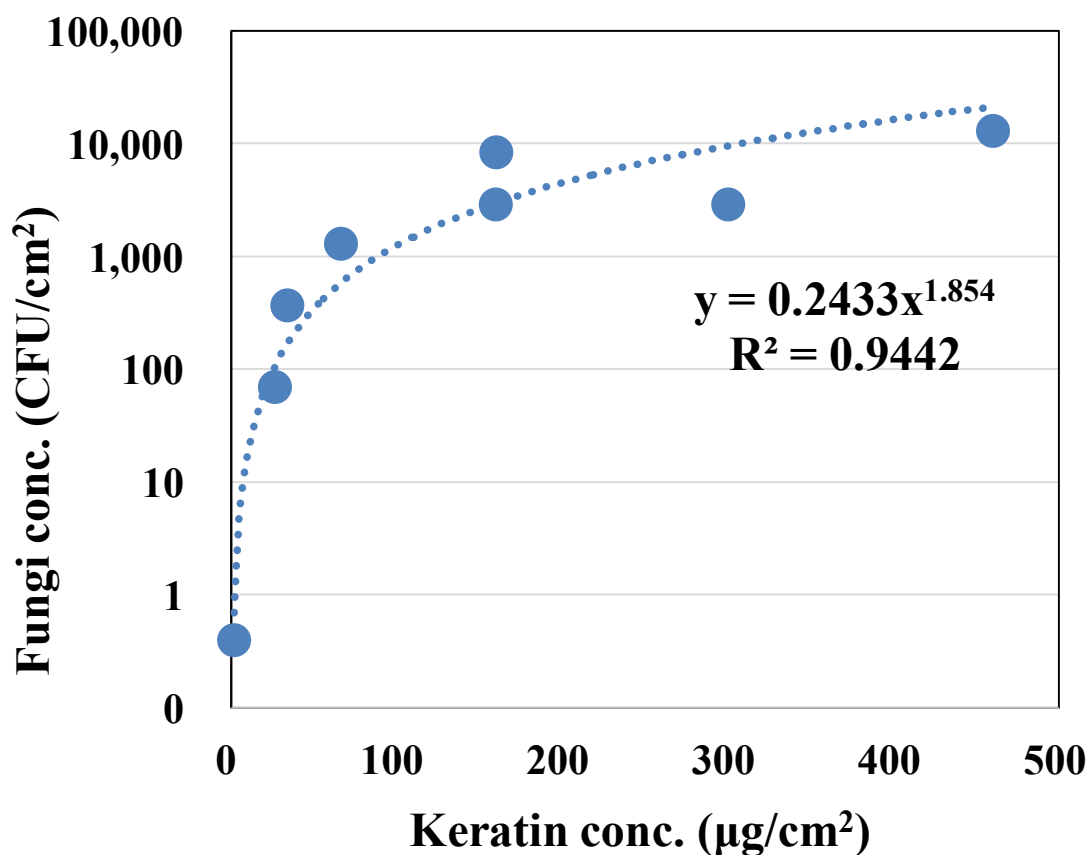


Fig. 3-5 Single regression model of the fungal concentration using the keratin concentration as an independent variable

4. まとめ

浴室内の真菌増殖に関わる主要な汚れ成分分布と濃度レベルを明らかにし、*in vitro* での資化性試験を行い以下の結果を得た。

- ユニットバスの部位ごとの汚れ濃度レベルと構成比を明らかにした。全汚れの濃度範囲は 57-790 µg/cm² であった。また、いずれのサンプルも天井が最も汚れ濃度が低く、バスエプロン部や排水口部の汚れ濃度が高く、排水口壁部の汚れ濃度が最も高かった。
- 汚れの総濃度の平均値に対する構成比は、ケラチンタンパクが最も高く (50%)、トリグリセリド (24%)、脂肪酸 Na (15%) の 3 成分で汚れ成分の約 90% を占めた。
- 真菌濃度とケラチンタンパク濃度、トリグリセリド濃度との間で有意な正の相関を示した。
- 資化性試験の結果から、*Cladosporium* は、浴室内で発生するヒト垢を主要な栄養源としており、菌糸体の成長にはケラチンタンパクに加えて皮脂成分 (トリグリセリド) が相補的に作用している。

- ・浴室濃度及び資化性試験の結果を踏まえて、浴室内のケラチンタンパク濃度から真菌濃度を単回帰モデルで説明できた。
- ・金属石鹸は、*Cladosporium* の増殖を抑制することが資化性試験から得られたが、浴室中の真菌濃度と金属石鹸濃度の傾向とは異なった。これは、金属石鹸の鎖長、金属イオン種によって抗真菌活性が異なることと、浴室環境中で汚染物が複合的に存在していることによる活性の違いによるものと考えられる。

以上の通り、本研究では、浴室(ユニットバス)を対象に部位ごとの汚染実態を定量的に明らかにした。また、汚れ成分の量、構成と真菌量についての相関から、浴室の部位ごとで各汚れの発生、付着、排出、残存の動態が異なる可能性を示した。

また、*in vitro* での資化性試験から浴室内の主要な真菌である *Cladosporium* の増殖に、ケラチンタンパクに加えて皮脂(トリグリセリド)が重要であることを示し、実環境中の実態濃度で十分増殖可能であることも本研究で初めて示すことができた。今後は主要な増殖因子であるヒト垢の材料表面との付着機構を明確にすることで付着を抑制する表面や容易に除去可能な洗浄手段に繋げることができると考えられる。

参考文献

- 1) M. Ojima, Y. Toshima, E. Koya, K. Ara, H. Tokuda, S. Kawai, F. Kasuga: Hygiene measures considering actual distributions of microorganisms in Japanese households. *Journal of Applied Microbiology*, 93, 800-809, 2002.
- 2) 信楽正幸、葛西裕：お風呂の最新動向，キッチン・バス工業会 40 周年記念誌，115-119，2005.
- 3) 山下信彦、松本由紀子、阿部恵子：除湿機能付き熱交換型換気扇による室内カビ増殖抑制効果に関する研究，室内環境学会誌，第 12 巻，第 2 号，143-150，2009.
- 4) Y. Moriyama, N. Nawata, T. Tsuda, M. Nitta: Occurrence of Moulds in Japanese Bathrooms, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 30, 47-55, 1991.
- 5) K. Ara, M. Aihara, M. Ojima, Y. Toshima, C. Yabine, H. Tokuda, S. Kawai, N. Ueda, T. Tanaka, K. Akiyama: Survey of fungal contamination in ordinary houses in Japan, *Allergology International*, 53, 369-37, 2004.
- 6) 濱田信夫、阿部仁一郎：今日の浴室の真菌相の特徴，生活衛生，第 52 巻，第 2 号，98-106，2008.
- 7) 高鳥浩介、太田利子、朴奉柱：室内環境微生物としてのカビ，室内環境学会誌，第 10 巻，第 1 号，3-10，2007.
- 8) 柳宇：かびによるヒトの健康への影響とそれに対する規制の現状，室内環境学会誌，第 11 巻，第 2 号，111-116，2008.
- 9) 小島みゆき：住環境での衛生対策を科学する—真菌分布および生活者と浴室環境の変化からみたカビ対策—，防菌防黴，第 35 巻，第 11 号，745-753，2007.

- 10) WHO Europe: WHO guidelines for indoor air quality: dampness and mould, 2009.
- 11) 阿部恵子、川上裕司、須山祐之、柳宇：室内環境における微生物対策，第1版，技報堂出版，80-81, 2016.
- 12) K. Hisanaga, K. Yamada, K. Adachi.: Analysis of the dirt in the bath by capillary gas chromatography, Japan-Korea symposium on gas chromatography, 79-82, 2003.
- 13) 橋田規子、垣花創、長尾徹：日本人の入浴習慣と節水の関係性について，日本デザイン学会第60回研究発表大会，2013.
- 14) K. Hisanaga, K. Yamada, T. Tsutsui, Y. Tanizawa: Dirt and Crime Bathrooms: Their Chemical Composition and the Origin of the Triacylglycerols Contained Therein, *Journal of Surfactants and Detergents*, 11, 315-322, 2008.
- 15) 平尾哲二：皮膚の保湿メカニズム，化粧品学会誌，第37巻，第2号，95-100, 2013.
- 16) 井原望：カビ汚染対策法としての浴室乾燥の有効性，防菌防黴，第39巻，第5号，285-290, 2011.
- 17) 李憲俊，小菅旬子，相原真紀，高鳥浩介：石鹼の主要浴室真菌の発育に及ぼす影響，防菌防黴，第35巻，第4号，197-200, 2007.
- 18) 阿部恵子、川上裕司、須山祐之、柳宇：室内環境における微生物対策，第1版，技報堂出版，83-86, 2016.
- 19) 松尾聿郎、犬飼則子：皮表脂質の生理的役割，油化学，第37巻，第10号，827-831, 1988.
- 20) 森山康司：石鹼の主要浴室真菌の発育に及ぼす影響，防菌防黴，第36巻，第10号，677-687, 2008.
- 21) 平岡資雄：金属石鹼について，日本化粧品技術者連合会会報，第3号，20-24, 1966.
- 22) Y. Yamamoto, Y. Kawamura, Y. Yamazaki, T. Kijima, T. Morikawa and Y. Nomura.: Palmitoleic Acid Calcium Salt: A Lubricant and Bactericidal Powder from Natural Lipids, *Journal of Oleo Science*, 64, 3, 283-288, 2015.
- 23) 西原力、高麗寛紀、高鳥浩介ら：防菌防黴剤辞典—原体編—，防菌防黴，第26巻，臨時増刊，14-17, 1998.

第4章

洗面化粧台の汚れ実態 把握と汚れの蓄積性

1. 背景と目的

第 3 章では、浴室の汚れと真菌増殖の関係を明らかにした。わかったことは、真菌は主に人の生活行為に由来する化学物質が資化されることで増殖するが、真菌が増殖する段階に至る前に、汚れ成分が材料表面に残存、蓄積する必要があることである。従って、汚れの蓄積特性を把握することは、蓄積特性の制御方針を定めることができるため重要である。

本章では、洗面化粧台とそれを構成する樹脂部材（FRP）を用いて汚れの蓄積性の検討を行った。洗面化粧台は一般的に図 3-1 に示すように化粧鏡、照明、水栓、ボウル部、排水口部、キャビネット等で構成されている。近年は Fig. 4-1 左側に示すようなボウル部が樹脂部材（FRP：人工大理石）で構成されたものが普及してきている。



Fig. 4-1 洗面化粧台の構成

洗面化粧台を用いて汚れの蓄積性を検討する理由として、洗面化粧台で行われる手洗いや洗顔などの行為により生じる汚れが、皮膚からのケラチンタンパク、皮脂（トリグリセリド）や石鹼由来の金属石鹼、水道水からの水垢、その他成分（歯磨きや化粧品に由来するもの）と浴室で発生する汚れとが類似している点が挙げられる。

一方で、浴室内の汚れの動態は 3 章で議論したように天井から排水口までヒトの洗浄行為に伴って汚れの成分や量が大きく変化するが、洗面化粧台は、汚染部位が主にボウル部

に集中していると想定されるため結果の解釈が容易であると考えられる。

以上の理由から、本章の第一の目的は、ヒトの身体の洗浄行為がなされる空間における汚れの蓄積性を把握することである。そのために汚染部位が限定されることが考えられる洗面化粧台が、一般的なモデルとして適用可能かどうかを、①汚れ構成比の類似性、②ボウル部への汚れの集中、③モデル試験の実汚れに対する妥当性の3点で評価した。

また、人は汚れの蓄積による外観上のパターン変化を認識することで汚れが蓄積していると感じ¹⁾、その結果清掃行為を行うと考えられるため、汚れの蓄積度合いと外観変化には一定の関係があると考えられる。汚れの蓄積を外観の変化として捉えることができれば、真菌の増殖を抑制する上で有効な管理濃度範囲を定めることができる。

従って、本章の第二の目的は、汚れの蓄積とそれが外観変化へ及ぼす影響を明らかにし汚れ濃度の推定を行うことである。

2. 洗面化粧台汚れの実態把握

2-1 測定サンプル及び測定方法

蓄積性の評価を進める上で、まずは、洗面化粧台の汚れの実態把握を行い汚れがヒトの身体の洗浄由来であるかを確認した。測定サンプルは、浴室との比較を行う上でボウル部が樹脂製（FRP）の洗面化粧台を用いた。洗面化粧台の使用期間は2年程度で3日に一度水を含ませたスポンジで清掃を行っていたボウル部を3邸宅（A, B, C）から回収し、汚れ成分濃度を第3章の方法に従って分析した。サンプルの外観を Fig. 4-2 に示す。

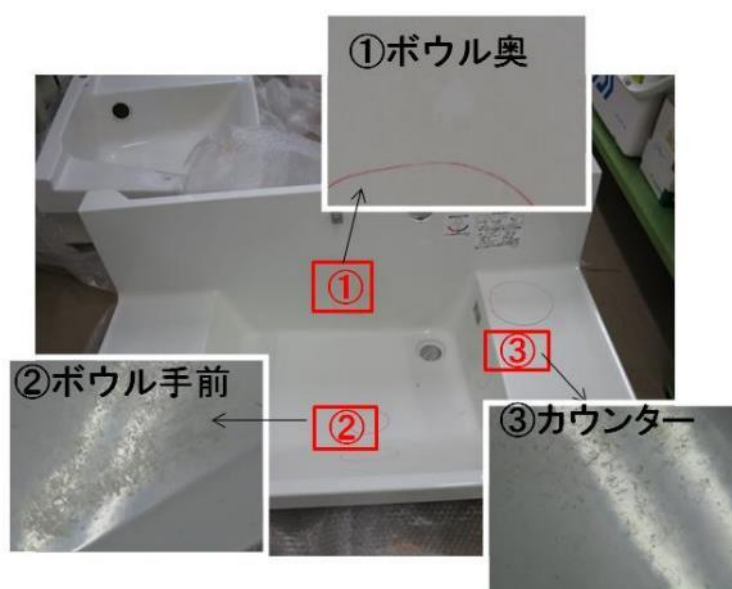


Fig. 4-2 汚れ測定サンプル外観

2-2 汚れ濃度結果

測定結果を Table 4-1 に示す。Table 4-1 から、部位ごとの汚れ濃度をみると、ボウル底部が最も汚れ濃度が高く、立面、カウンター部と続いた。次に成分組成をみると、各部位とも主成分はケラチンタンパクであり水垢、金属石鹸と続いた。

Table 4-1 洗面樹脂ボウル汚れ測定結果

部位	汚れ種類	濃度(μg/cm ²)			平均
		A	B	C	
底部	ケラチン	5.95	54.3	4.46	21.6
	水垢	8.54	2.6	1.28	4.15
	金属石鹸	16.5	0.13	0.09	5.56
	トリグリセリド	0.02	LOD	LOD	0.01
	全汚れ	31.0	57.1	5.83	31.3
立面	ケラチン	7.44	4.46	30.5	14.1
	水垢	20.7	4.29	1.07	8.69
	金属石鹸	8.40	2.53	0.21	3.71
	トリグリセリド	LOD	LOD	1.41	0.47
	全汚れ	36.6	11.3	33.2	27.0
カウンター	ケラチン	2.98	9.67	14.1	8.93
	水垢	11.7	1.73	1.31	4.90
	金属石鹸	1.91	0.28	0.44	0.88
	トリグリセリド	LOD	LOD	LOD	-
	全汚れ	16.6	11.7	15.9	14.7

2-3 浴室と洗面化粧台の汚れ濃度比較

部位ごとの汚れ濃度の違いに関して、通常洗面化粧台で行う行為はボウル部でなされるため、ボウル部が主要な汚染部位であることを反映していると考えられる。また、立面やカウンター部の汚染は、行為に伴って排出される物質を含んだ汚水の飛散によるものと考えられる。

ボウル部の汚れ濃度を浴室内の汚れと比較すると、浴室内の 1/5 から 1/10 程度の濃度であった。これは、全身を洗浄する浴室と異なり、洗面化粧台は、主に手や顔の一部を対象に洗浄することから、汚染源からの汚れ成分の供給（汚れ負荷量）が少ないことによると考えられる。

また、浴室と成分の構成比を比較すると、浴室と同様に主成分はケラチンタンパクであったが、水垢、金属石鹸比率が高くなっていた。洗面化粧台では、表面汚れ濃度が浴室と比較して低く、流水中に含まれる汚れ濃度が低いと考えられ、水垢を構成する水道水中の無機イオン濃度が相対的に高くなったと考えられる。また、金属石鹸に関しては、洗面化粧台での石鹸の使用率が異なり石鹸の供給比率が高いたことが考えられる。

以上から、浴室と洗面化粧台で異なる点は存在したが、①ボウル部が主要な汚染部位であることと、②ヒトの身体の洗浄行為に由来するケラチンタンパクが主成分であるという 2 点を満たしていることが分かった。

3. 洗面化粧台汚れのモデル汚染試験

次に、以下に説明するモデル試験によって汚れの蓄積特性を議論するために、モデル試験と 4-2 で実測した実汚れとの比較を行いモデル試験の妥当性を確認した。

3-1. 汚れ蓄積実験、測定方法

洗面化粧台を用いて実際の 4 人家族の 1 日の単位行為として洗顔、手洗い、歯磨きを 3 回、化粧落とし（ファンデーション除去）を 1 回ずつそれぞれ 3 日間行い、汚れを蓄積させた。

評価に際しては Fig. 4-3 に示すような樹脂ボウル上に評価用樹脂ボウル（FRP 製）ピース（50 mm × 100 mm）をボウル底面、立面、カウンター部に設置し 3 日後にそれぞれのピースを回収し、FT-R を用いて汚れ濃度を測定した。

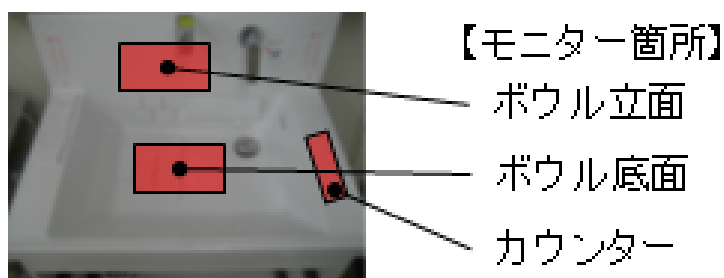


Fig. 4-3 汚れ蓄積実験サンプル設置要領

3-2 実汚れとの比較結果

実使用で 3 日に 1 度清掃しているボウル底面の全汚れ濃度とモデル試験の 3 日後の汚れ濃度を比較した結果を Table 4-2 に示す。

Table 4-2 実現場汚れ（清掃後 3 日）とモデル試験ピース汚れ（3 日後）構成比の比較

		汚れ濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	構成比			
			タンパク	水垢	金属石鹸	トリグリセリド
底面	実現場平均	31.3	69%	13%	18%	0.03%
	モデル試験	58.2	94%	1%	4%	0.48%
	モデル/現場 平均	1.9	1.4	0.1	0.2	15
立面	実現場平均	27.0	52%	32%	14%	2%
	モデル試験	3.14	31%	4%	-	66%
	モデル/現場 平均	0.1	0.6	0.1	-	38
カウンター	実現場平均	14.7	61%	33%	6%	0%
	モデル試験	2.0	63%	31%	7%	-
	モデル/現場 平均	0.1	1.0	0.9	1.1	-

実使用で 3 日に 1 度清掃しているボウル底面の全汚れ濃度の平均値は、 $31.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であったのに対して、ピースでは 3 日後に $58.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と 1.9 倍高い結果であった。また、表 4-3 に示すように成分ごとの構成比を比較すると、タンパク、トリグリセリドは、ピースの方がそれぞれ 1.4 倍、15 倍高く、水垢、金属石鹸は 0.1 倍、0.2 倍となった。

同様に立面部を比較すると、実使用の平均濃度は $27.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であったのに対して、ピースでは 3 日後で $3.14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と 0.1 倍であった。また、成分ごとの構成比を比較するとピースではトリグリセリドが 38 倍高く、その他の成分は実汚れの 0.1、0.6 倍程度であった。

カウンター部については、ピース汚れの平均値($2.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)は、実汚れ($14.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)の 0.1 倍程度と低かったが、汚れの構成比は 0.9-1.1 倍で実使用とモデル試験は同等の結果であった。

3-3 モデル試験の妥当性について

各部位での汚れ濃度について、モデル試験と実汚れ濃度の違いについて考察した。

底部については、モデル試験の方が 3 日後の汚れ濃度が 1.9 倍高くなったが、これは行為回数が異なることによる汚れ流入量の違いが考えられる。

モデル試験の単位行為は、4 人家族が、手洗い、洗顔、歯磨きを一日 3 回実施し、化粧落としを一日 1 回実施するものである。この単位行為は一日の大半を家庭内で過ごす設定である。一方で、実汚れに関しては、平日の日中は不在の家庭のため、実使用環境に対してモデル試験は、汚れの流入量が過剰であると考えられる。

実使用での行為回数を朝夕の一日 2 回として 3 日間の行為回数を推定すると、実汚れの行為回数は 24 回 (4 人 \times 2 回/日 \cdot 人 \times 3 日) であるのに対して、モデル試験では 36 回 (4 人 \times 3 回/日 \cdot 人 \times 3 日) となる。上記仮定に基づくとモデル試験の行為回数は、実使用に対して 1.5 倍高く、汚れ濃度が高い傾向と一致する。

立面部に関しては、モデル試験の汚れ濃度は、実汚れ濃度より低かったが、これは汚れ

の蓄積モードの違いによるものと考えられる。

立面部の汚れ蓄積モードは汚れを含んだ汚水の飛散による残水とボウル部への溜水を伴う行為が考えられる。汚水の飛散に関しては、洗面化粧台でなされる各行為に伴って汚れを含んだ水が、洗い流される際や、手洗い行為などで、水栓の吐水部に手指をかざすことによるものが考えられる。モデル試験で検出した汚れは、主に上記汚水の飛散によるものと考えられる。

他方で、洗面化粧台の使用方法として排水口部に排水栓を設置しボウル部に水を溜めることを行う行為（衣類の洗浄など）がなされることがある。ボウル部に水を溜めた際に発生する汚れは、排水の際にその一部が立面部に付着することがあり、ボウル部へ水を溜めてなされる行為の有無によって汚れ濃度が大きく変わる可能性がある。

カウンター部に関しても、モデル試験の汚れ濃度は実汚れ濃度より低い、汚れ蓄積モードとしては主に汚水の飛散による残水と考えられるため、汚れの構成比に関してはモデル試験と実汚れでほぼ同等のものとなったと考えられる。

また、汚れ成分の中では、部位を問わず水垢濃度はモデル試験で低い傾向となった。これは、水垢と他の汚れでは蓄積性や汚れ除去後の残存性が異なっていると考えられる。ケラチタンパクやトリグリセリドなどの皮脂成分を含んだヒト垢は、洗浄に伴い剥離するとそのまま又は凝集態として各部位に付着するものと考えられる。

一方で、金属石鹸や水垢などの化学反応を伴う汚れは、材料表面を含んだ結合状態を生成しうることから残存性が高くなることが考えられる²⁾。

実使用の洗面化粧台の汚れ濃度は、約 2 年間汚れの蓄積と清掃除去を繰り返した材料表面における結果であり、未使用の FRP ピースとは使用履歴が異なる。水垢の除去性が異なると使用期間により濃縮が行われている可能性が示唆される。

以上から、本モデル試験による評価は、洗面化粧台の使用初期で溜水を使用しない行為を反映しているものと考え、一定の妥当性があると考えられる。

従って、4-2 の結果と合わせて本モデル試験は、①汚れ構成比の類似性、②ボウル部への汚れの集中、③モデル試験の実汚れに対する妥当性の 3 点を満足していると考え、以降の汚れの蓄積性の評価を行った。

なお、汚れ成分ごとの除去・残存性の違いに関しては第 5 章以降で議論する。

4. モデル汚染試験による汚れの蓄積性評価

前節までに洗面化粧台への汚染試験は、ヒトの身体の洗浄に関わる汚れの蓄積性を評価可能であることを確認した。

次に、汚れの蓄積特性を議論するために、経時的な汚れの付着試験を行った。

4-1 汚れ蓄積実験、測定方法

洗面化粧台を用いて実際の4人家族の単位行為を14日間行い、汚れを蓄積させた。Fig. 4-3に示すような樹脂ボウル上に評価用樹脂ボウル(FRP製)ピース(50 mm × 100 mm)をボウル底面、立面、カウンター部に5枚ずつ設置し1, 2, 3, 7, 14日後にそれぞれのピースを回収し、FT-Rを用いて汚れ濃度を測定した。また、外観の変化は光沢度計(コニカミノルタ製GM-268A)を用いて入射角60°で測定した。

さらに、底面に関してはCLSM(オリンパス製OLS4000)を用いて汚れの蓄積状態の観察及び高さ、面粗さの変化を計測した。

4-2 結果(モデル試験による汚れ濃度の経時変化)

Table 4-3に汚れ濃度、光沢度、表面粗さの推移を示す。Fig. 4-4に各汚れ成分について、部位ごとの濃度の経時変化を示す。Table 4-3, Fig. 4-4から各汚れの部位ごとの蓄積について、いずれの部位、成分とも経時的な増加傾向を示した。14日後での汚れ濃度をみると底部では128 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であったのに対して、立面では、28.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、カウンター部では1.31 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と底部は立面部の約5倍、カウンター部の約100倍の濃度であった。

また、14日後の各成分の構成比をみると、セラチンタンパクは、底部(94%)、カウンター部(63%)で最も高くなった。トリグリセリドは、立面部(66%)で最も高くなった。

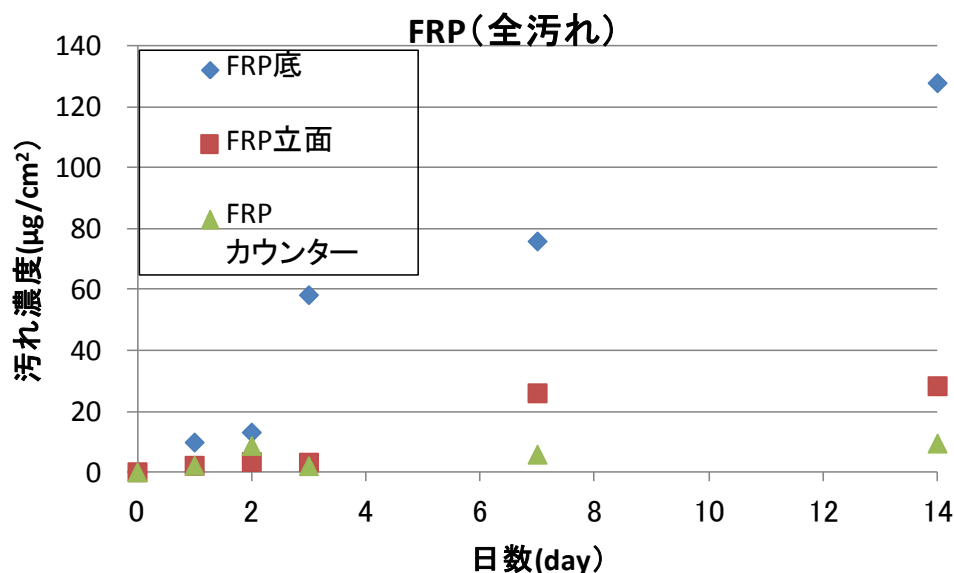


Fig. 4-4(a) 全汚れ濃度の各部位における経時変化

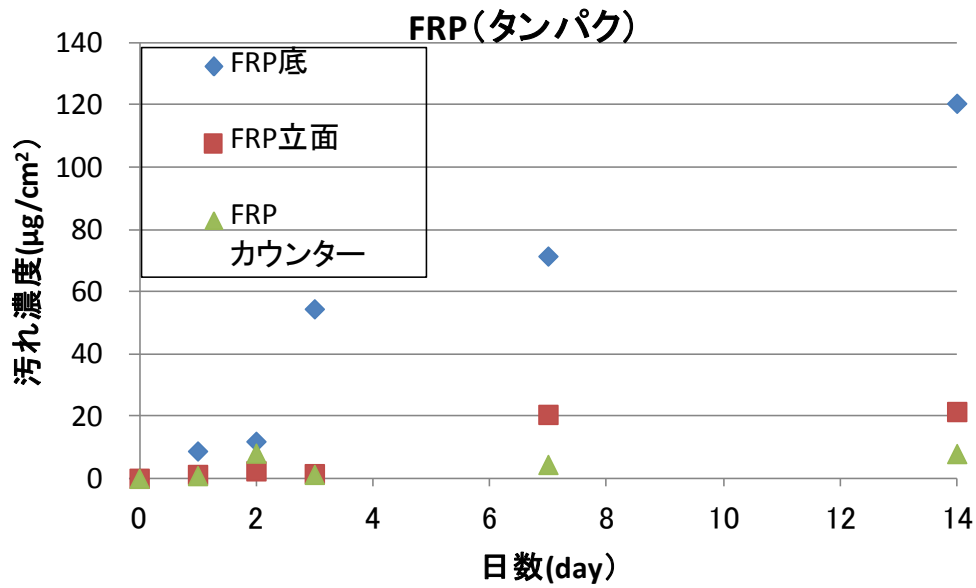


Fig. 4-4(b) ケラチンタンパク濃度の各部位における経時変化

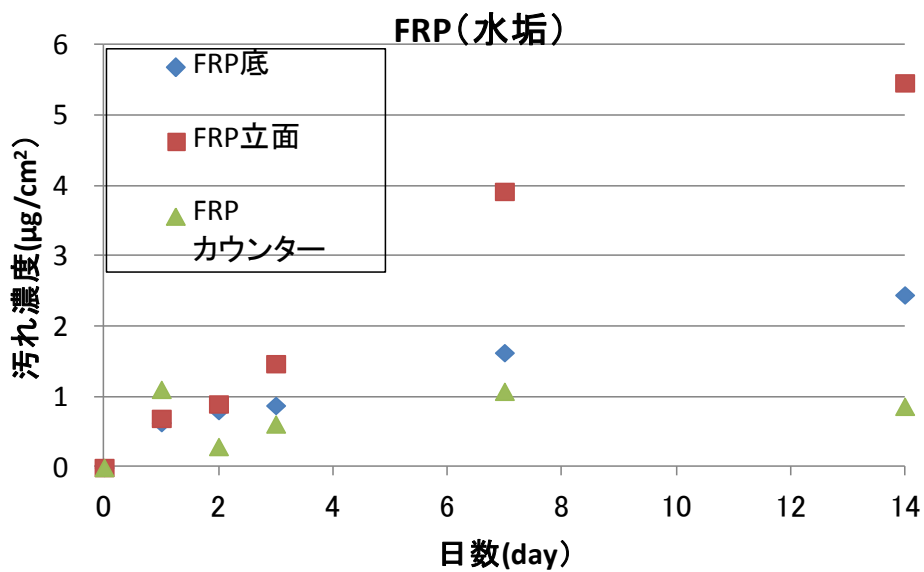


Fig. 4-4(c) 水垢濃度の各部位における経時変化

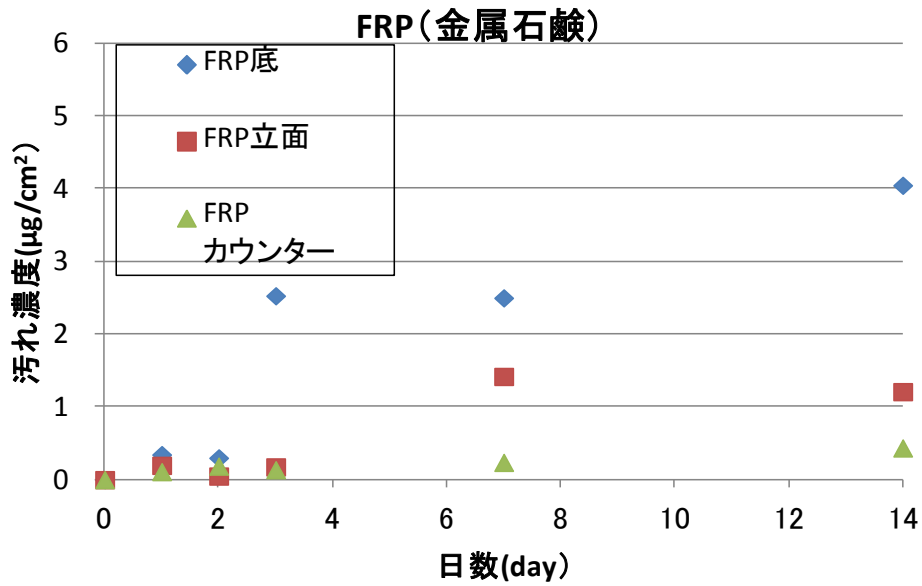


Fig. 4-4(d) 金属石鹼濃度の各部位における経時変化

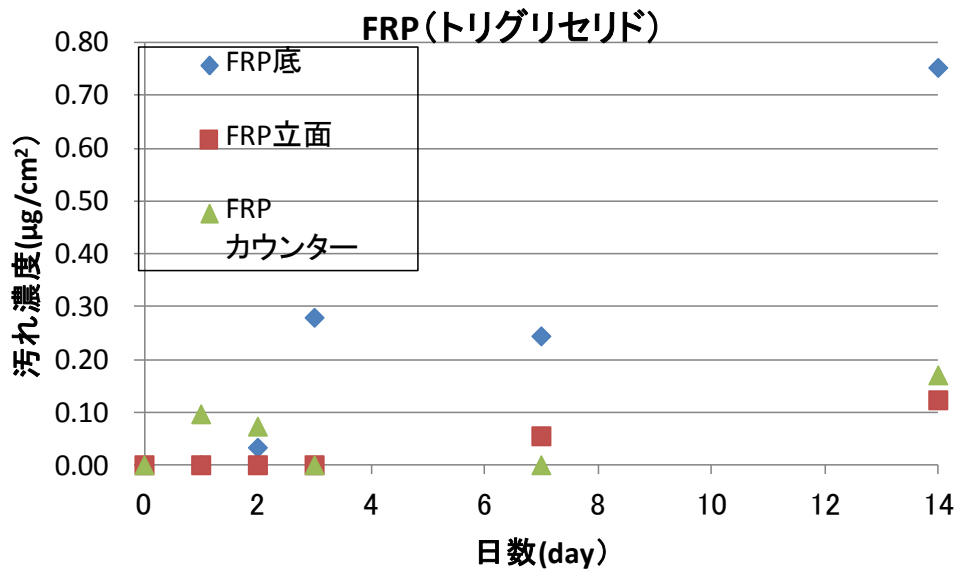


Fig. 4-4(e) トリグリセリド濃度の各部位における経時変化

Table 4-3 洗面樹脂ボウルの汚れ蓄積と外観変化の推移

サンプル	日数(day)	タンパク	水垢	金属石鹸	トリグリセリド	汚れ合計	光沢度(60°)(%)	面粗さ(Sa)(μm)
FRP底	0	N.A	N.A	N.A	N.A	-	96	0.079
	1	8.79	0.64	0.34	LOD	9.8	55	0.352
	2	11.9	0.81	0.30	0.03	13.0	40	0.185
	3	54.5	0.88	2.53	0.28	58.2	17	0.651
	7	71.5	1.63	2.50	0.24	75.9	8	0.978
	14	121	2.45	4.05	0.75	128	5	0.983
FRP立面	0	N.A	N.A	N.A	N.A	-	96	N.A
	1	1.23	0.70	0.20	LOD	2.12	78	N.A
	2	2.41	0.90	0.05	LOD	3.36	48	N.A
	3	1.49	1.48	0.18	LOD	3.14	66	N.A
	7	20.6	3.93	1.42	0.05	26.0	N.A	N.A
	14	21.5	5.47	1.21	0.12	28.3	13	N.A
FRP カウンター	0	N.A	N.A	N.A	N.A	-	96	N.A
	1	0.87	1.11	0.11	0.10	2.2		N.A
	2	8.11	0.30	0.19	0.07	8.7	57	N.A
	3	1.26	0.62	0.14	LOD	2.0	57	N.A
	7	4.46	1.08	0.24	LOD	5.8	29	N.A
	14	7.97	0.87	0.44	0.17	9	32	N.A

N.A: 未測定 LOD: 検出限界以下

4-3 モデル汚染試験による洗面化粧台外観の経時変化と汚れとの相関

Fig. 4-5(a) に示すように設置初期の段階ではピースがほぼ全反射している（光沢度 96%）ことから蛍光灯がはっきりと写りこんでいるのに対して、洗面化粧台の使用による経時的な汚染に伴い、外観のくすみが進行し、14 日の時点では蛍光灯を識別することができなくなっていた。Fig. 4-5(b) に示すように部位を問わず光沢度は経時的に低下し、底面では 3 日で汚れが認識できる程度まで光沢度が大きく減少（17%）し、14 日までにさらに 12%減少した。

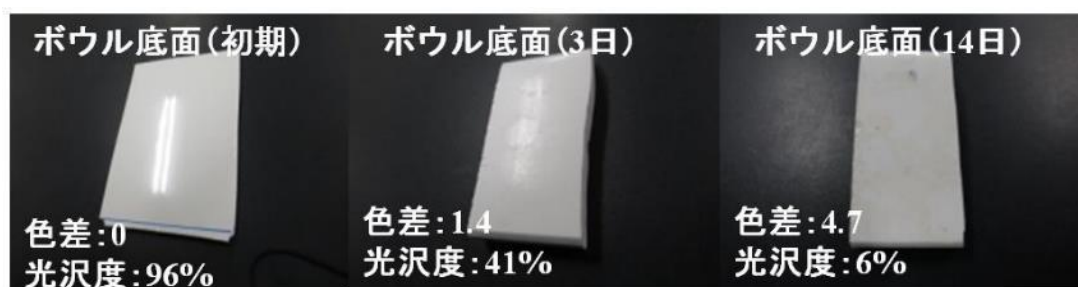


Fig. 4-5(a) 汚れ蓄積に伴う FRP ピースの外観変化

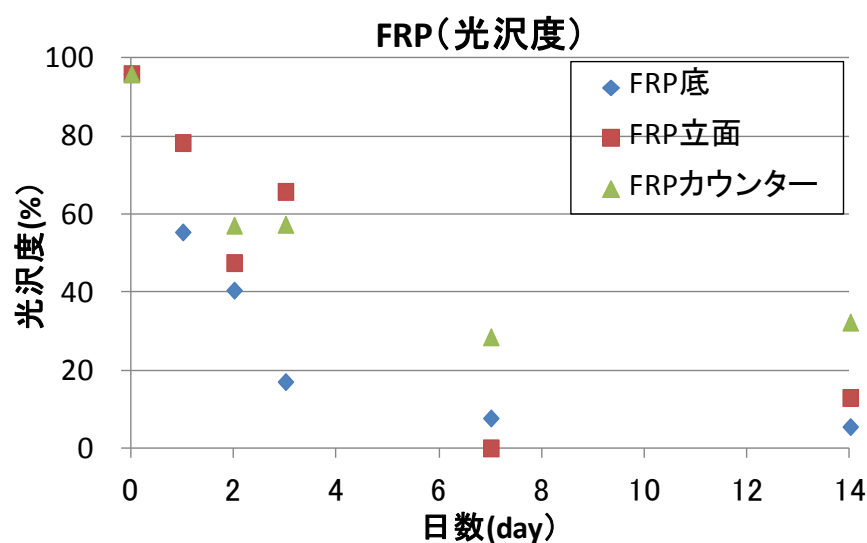


Fig. 4-5(b) 各部位での光沢度の経時変化

次に、各汚れと光沢度の相関分析（ $p > 0.05$ ）を行った結果を Table 4-4 に示す。

いずれの汚れ成分も光沢度と有意な負の相関（ $r = -0.69 \sim -0.92$ ）を示した。また、各汚れ成分間についてもタンパクと金属石鹸と強い正の相関（ $r = 0.91$ ）、トリグリセリドと正の相関（ $r = 0.59$ ）をそれぞれ示した。水垢はいずれの成分とも有意な相関を示さなかった。また、金属石鹸は、トリグリセリドと正の相関（ $r = 0.67$ ）を示した。

Table 4-4 各汚れと光沢度の相関分析

	タンパク	水垢	金属石鹸	トリグリセリド	汚れ合計	光沢度
タンパク	1.00	0.42	0.91	0.59	0.99	-0.89
水垢	0.42	1.00	0.56	0.20	0.49	-0.69
金属石鹸	0.91	0.56	1.00	0.67	0.94	-0.88
トリグリセリド	0.59	0.20	0.67	1.00	0.64	-0.81
汚れ合計	0.99	0.49	0.94	0.64	1.00	-0.92
光沢度	-0.89	-0.69	-0.88	-0.81	-0.92	1.00

また、Fig. 4-6 に汚れ濃度と光沢度の関係を示した。光沢度が大きく減少した 3 日後の汚れ濃度 (58 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) に対して、14 日後 (128 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) ではさらに 2 倍以上に上昇したが、光沢度の変化率は減少していた。汚れ濃度と光沢度は高い相関関係といずれも経時的な変動を示すことから Fig. 4-6 に示す回帰式であらわした。

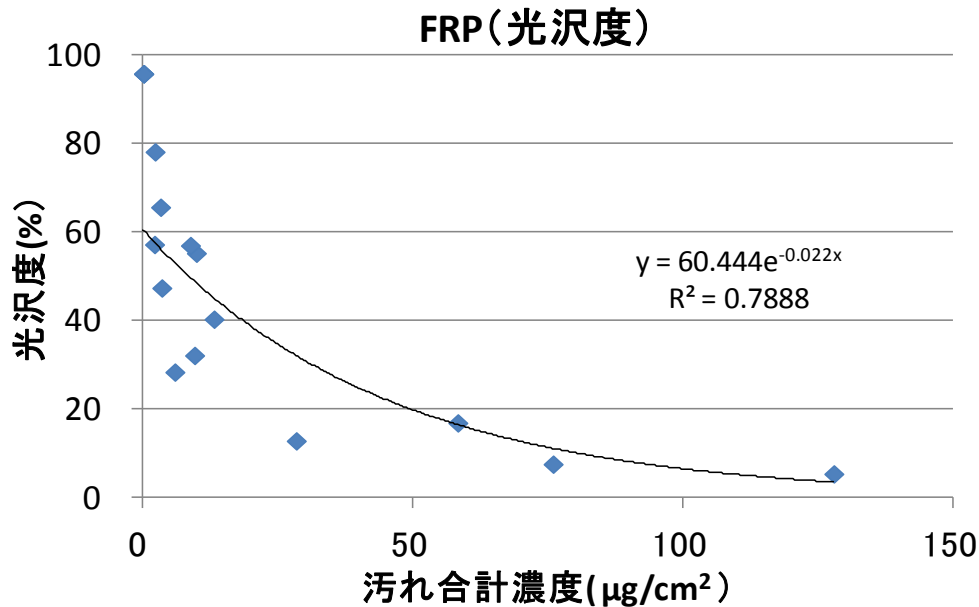
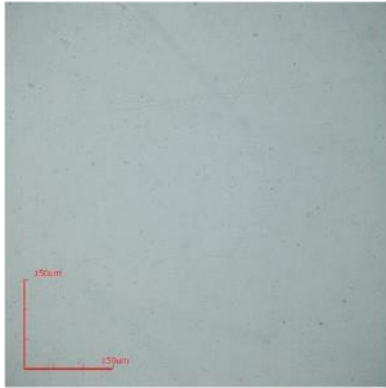
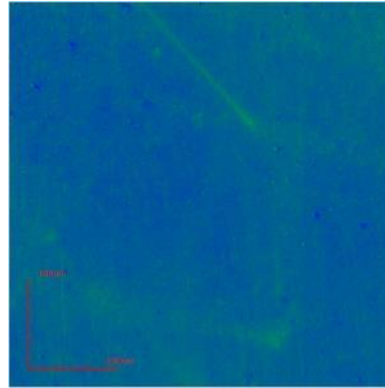


Fig. 4-6 汚れ濃度と光沢度の関係

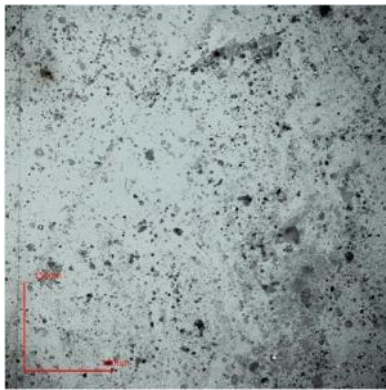
次に汚れの付着による表面形状の変化を捉えるために FRP ピースの底面について、CLSM を用いてカラー像、高さ像マッピング像を取得した結果を Fig. 4-7 に示す。また、光沢度と面粗さ(Sa)の経時変化を Fig. 4-8 に示す。



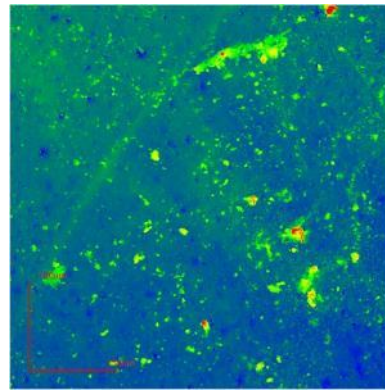
(a) FRP 初期 (カラー像)



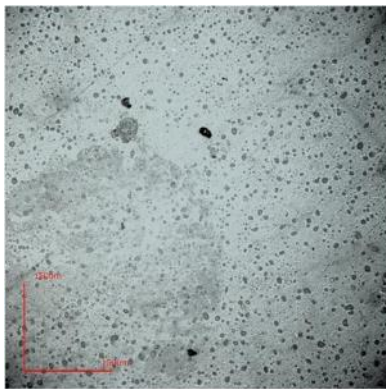
(a) FRP 初期 (高さ像)



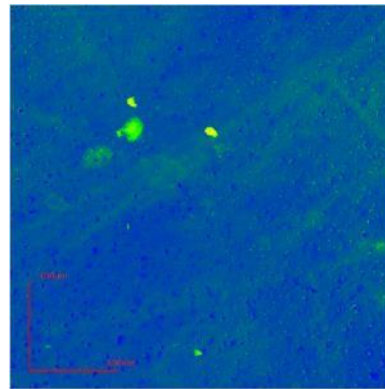
(b) FRP 2日目 (カラー像)



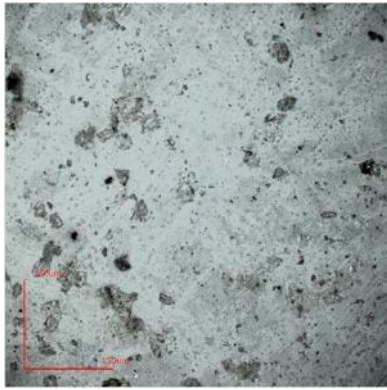
(b) FRP 2日目 (高さ像)



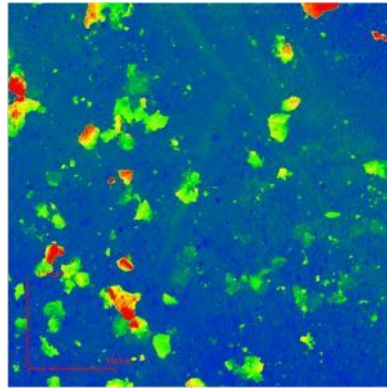
(c) FRP 3日目 (カラー像)



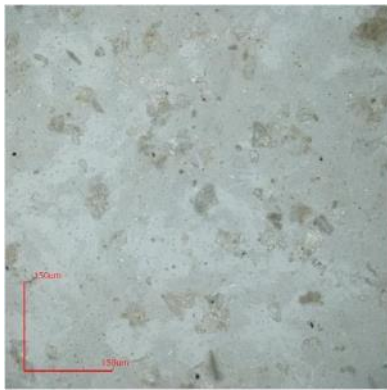
(c) FRP 3日目 (高さ像)



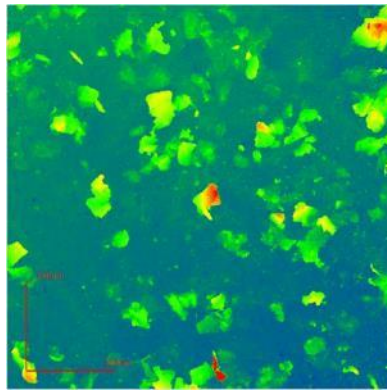
(d) FRP 7日目 (カラー像)



(d) FRP 7日目 (高さ像)



(e) FRP 14日目 (カラー像)



(e) FRP 14日目 (高さ像)

Fig. 4-7 FRP ピース (底部) における汚れ蓄積の CLSM 観察結果

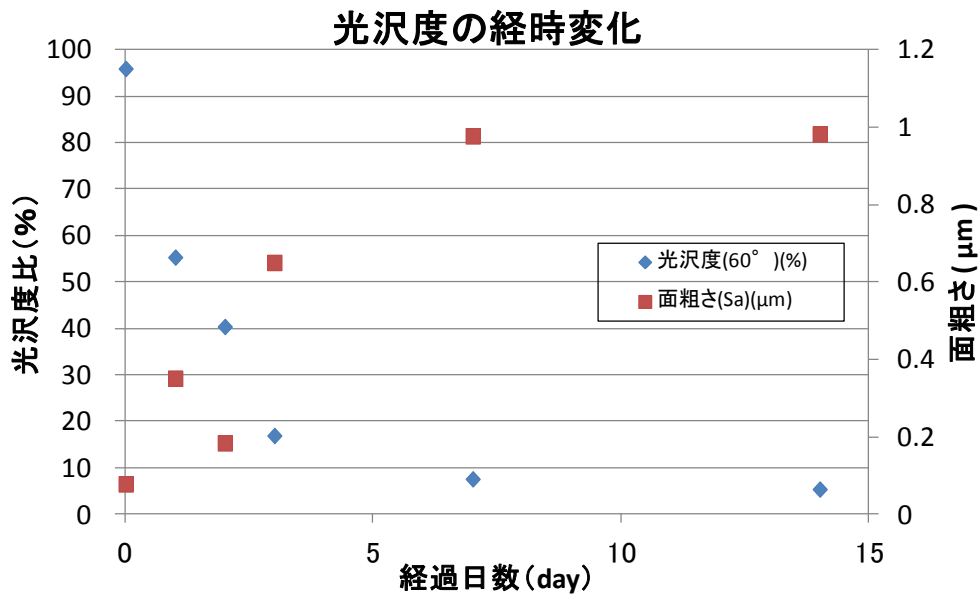


Fig. 4-8 底部の光沢度と面粗さの経時変化

Fig. 4-7, 4-8 の結果から、初期では FRP ピース（人工大理石）に配合されている成分の一つである針状のガラス繊維が一部露出しているのみで、Sa はほぼ平坦形状 ($0.079 \mu\text{m}$) である。使用により汚れが付着してくるにつれて、光沢度が低下するとともに板状の付着物が経時的に増加している様子が確認でき、14 日後では Sa が 10 倍以上 ($0.983 \mu\text{m}$) になった。

次に、板状付着物の粗さ増加要因を特定するために 7 日目のボウル底面のピースを CLSM で確認した箇所 (Fig. 4-9) に対してイメージング FT-IR ($30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$) を用いて成分の特定を行った。Fig. 4-10 に 1659 cm^{-1} 、 1538 cm^{-1} 、及び 1740 cm^{-1} のイメージング像を示す。

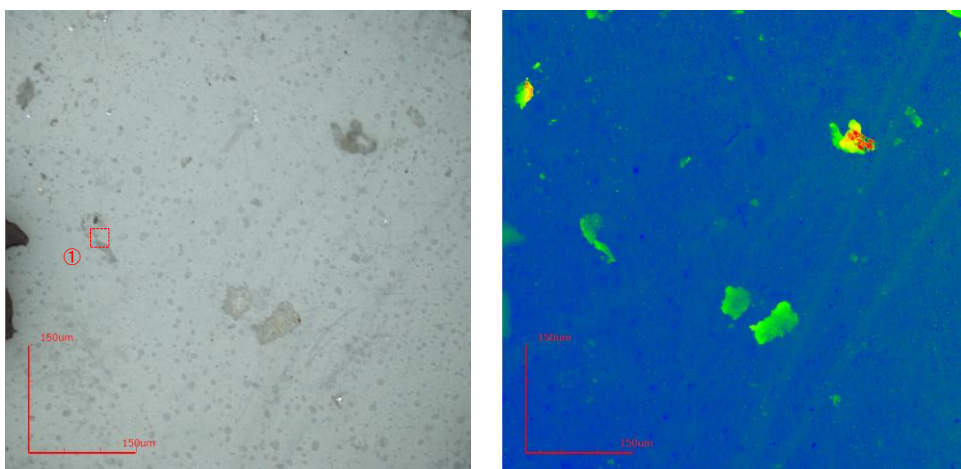


Fig. 4-9 CLSM 結果 (FRP 底 7 日目)

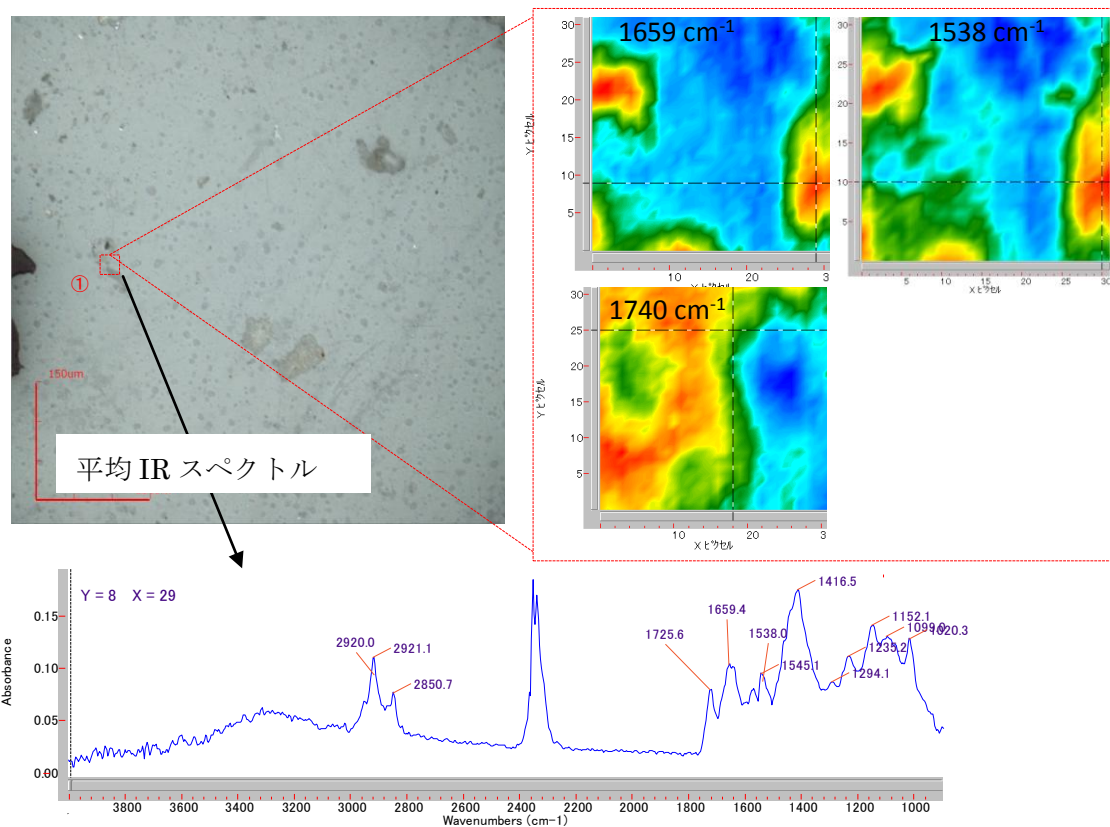


Fig. 4-10 ボウル底ピース（7日目）のイメージング IR マッピング

板状付着物の不定形部は 1659 cm^{-1} 、 1538 cm^{-1} のそれぞれのアミド結合（N-H₂）でマッピングされたことからケラチンタンパクと考えられる。また、 1740 cm^{-1} のトリグリセリド由来ピークがケラチンタンパクの一部を覆うように存在しており、トリグリセリドは角質に付着した複合体として存在し、ボウル面に付着していることが示唆される。

4-4. 汚れ濃度と光沢度の関係について

汚れ濃度の増加と同様に、光沢度も経時的な減少を示し、かつ有意な負の相関を示すことから、汚れ濃度の増加は光沢度を減少させる要因であると考えられる。特に、主要な汚れ成分であるケラチンタンパクは、表面の粗さの増大因子にもなっており、光沢度の低減効果は高いと考えられる。

従って、光沢度測定から汚れ濃度を推定する回帰式を構築することは妥当であると考えられる。

一方で、Table 4-4 に示す相関分析の結果から、汚れ成分間の相関もあり光沢度測定のみから汚れ成分種を特定した定量を行うには課題がある。

また、部位ごとの光沢度の減少と成分ごとの汚れ濃度に着目すると、例えば、Table 4-2 や Fig. 4-4 (b) に示すように、底部の3日後の光沢度（17%）と立面部の14日後の光沢度

(14%) は似通った値であるが、そのときのケラチンタンパク濃度はそれぞれ 54.5、1.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と 2 倍以上異なっていることから、ケラチンタンパク濃度だけで光沢度変化を説明できないことを示しており、他の汚れ成分も踏まえたモデルを検討する必要がある。

5. 洗面化粧台の残水と汚れ濃度の関係

これまでの結果から部位ごとの汚れ濃度の違いに汚水の流入量や各部位における残水の影響が示唆されたため、各部位の汚れ量との関係を明らかにするため洗面化粧台で使用した水の各部位での残水量を測定した。

5-1. 実験方法

Fig. 4-11 に示すような洗面化粧台に対して流量 6 L/min で手洗い行為を 10 秒間行った後、底面部 (①)、立面部 (②、③、④、⑦、⑧)、カウンター部 (⑤、⑥) の各面に対してキムワイプで残水の拭き取りを行い、拭き取り前後の質量を残水量 (g/cm^2) とした。



Fig. 4-11 残水量測定箇所

5-2. 残水量測定結果

Table 4-5 に残水量の測定 (n=3) の結果を示す。表 4-5 から底面部が最も残水量が多く、立面部も底面に近い部位 (⑦) の残水量が多い結果となった。一方で、カウンター面は手洗い行為による飛散で残水が見られたが、底面の 1/100 であった。

Table 4-5 残水量の測定結果 (n = 3)

	残水量 (g/cm ²)			
	1回目	2回目	3回目	Ave.
①底面	6.25	7.19	7.18	6.87
②左立面	1.91	2.35	2.22	2.16
③右立面	1.67	2.33	2.18	2.06
④手前立面	1.12	1.86	1.67	1.55
⑤左カウンター面	0.05	0.02	0.02	0.03
⑥右カウンター面	0.08	0.04	0.02	0.05
⑦後ろ立面下	4.66	4.4	4.03	4.36
⑧後ろ立面上	1.5	1.09	0.91	1.17

5-3. 残水率と汚れ濃度

行為全体で使用した水量 1,000 g (6 L/min×10 sec) 当りの各部位の残水量を残水率として、モデル試験の 14 日後の汚れ濃度と合わせて Table 4-6、Fig. 4-12 に示した。

Table 4-6 各部位の残水比とモデル試験の 14 日後汚れ濃度

	残水率 (%)	汚れ濃度 (μg/cm ²)
底面	0.687%	128
立面	0.226%	28.3
カウンター	0.004%	9.44

残水率と汚れ濃度は非常に高い正の相関 (r = 0.98) を示した。汚れの蓄積性に大きな影響を及ぼしていることが分かった。4-3-1 で議論したように、汚れの蓄積には汚れの流入量と対応する行為回数の影響が考えられるが、流入した汚水の残水率の影響も重要であると考えられる。

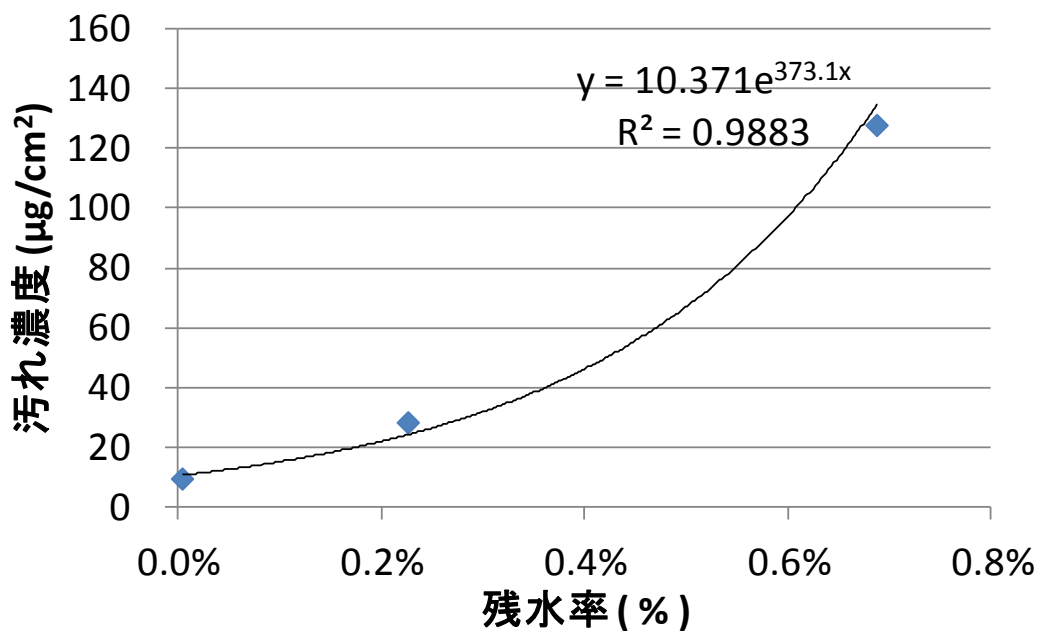


Fig. 4-12 各部位の残水率とモデル試験の 14 日後汚れ濃度

6. まとめ

以下の要件からヒトの身体の洗浄行為がなされる空間における汚れの蓄積性を把握するモデルとして洗面化粧台を用いた汚れ蓄積試験を構築した。

- ①汚れ構成比の類似性（ケラチンタンパクが主要な汚れ成分）
- ②ボウル部への汚れの集中（ボウル底部が主要な汚れ部位）
- ③洗面化粧台の行為回数を考慮するとボウル底部の濃度差を説明可能

各汚れ成分はいずれの部位も経時的な増加傾向を示し、14 日後の底部、立面部、カウンター部でそれぞれ $128 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $28.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $1.31 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ となり、底部の汚れ濃度は、立面部の約 5 倍、カウンター部の約 100 倍の濃度であった。部位による構成比を確認すると底部とカウンター部では、ケラチンタンパクがそれぞれ 94%, 63% を占めて主要な汚れ成分であった。立面部はトリグリセリド (66%) が主要な汚れ成分であった。

汚れの経時的な増加に伴い光沢度は経時的な低減がみられ、有意な負の相関を示すことから両因子には因果関係があると考えられることから回帰モデル光沢度から汚れ濃度を推定する回帰モデルを構築した。

一方で、主要な汚れであるケラチンタンパクのみでは光沢度変化を説明できない場合もあり、他の汚れ成分も踏まえたモデルが必要である。

また、洗面化粧台で手洗いを行った後の部位ごとの残水率と汚れ濃度の関係から、残水率と汚れ濃度には強い正の相関関係があり、残水率の低減は汚れの蓄積に有効な可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 冬川一宏, 窪田陽一: コンクリート表面の汚れパターンの視覚的評価に関する実験的研究土木学会論文集, No. 562, pp. 97-107, 1997.
- 2) 西川武, 石黒文康, 天野良三: 水垢による陶器汚れのメカニズム, 材料と環境, Vol. 48, No. 7, pp. 451-453, 1999.
- 3) 米原牧子, 鈴木圭介, 木原幸一郎, 木嶋彰, 磯野宏秋, 杉林俊雄: 5052 アルミニウム合金の表面凹凸が光沢度に及ぼす影響, 軽金属, 第 33 巻, 第 4 号, pp. 163-168, 2003.

第 5 章

表面特性の異なる 水まわり材料における 汚れの蓄積、除去性

1. 背景と目的

4章では、FRP ピース表面における汚れの蓄積特性を把握した。水まわりの樹脂材料は、陶器の代替材料として主に耐水性や強度特性など長期的に使用される上で重要な要件に基づいて材料選定、設計がなされている。

したがって、汚れの蓄積による外観の著しい劣化や真菌の増殖を抑制させる上では材と表面と汚れの相互作用を踏まえた設計が重要となる。

本章では、表面特性の異なる材料を用いて、洗面化粧台汚れの堆積—除去を繰り返し行う試験を行うことで材料表面特性と各汚れの蓄積、除去特性についての関係を導き水まわりの汚れ除去性に有効な材料表面を提案することを目的としている。

2. 異なる材料表面における汚れの蓄積傾向

濡れ性の異なる材料表面における洗面化粧台の汚れの蓄積性を評価した。

2-1 サンプル作成と接触角測定

親水、撥水コートサンプルはそれぞれ既報に従い^{1,2)}、以下の通り調合、塗装した。

■親水コートサンプル

3-スルホニルプロピルアクリレートカリウム塩 0.08 g を 0.5 g の蒸留水に溶解させた後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 7 g とヒドロキシメチルメタクリレート を 2.4 g、光重合開始剤としてイルガキュア 500 を 0.14 g をメトキシエタノール 15 g に溶解させスターラーで 60 分攪拌することで親水性塗料を調合した。

得られた塗料を 50 mm × 100 mm の FRP ピースの表面にバーコーター#2 で塗布し、熱風乾燥炉を用いて 70 °C で 10 分間乾燥し溶媒を揮発させた。

熱風乾燥炉から取り出した後に積算光量 1,000 mJ/cm² の紫外線を照射して膜厚が約 5 μm の塗膜を得た。

■撥水コートサンプル

アクリルポリオール樹脂 100 部とヘキサメチレンジイソシアネート 25 部とシンナー50 部と両末端に水酸基を有する変性ジメチルシリコーン 2.5 部を混合し攪拌した後、その混合溶液を 50 mm × 100 mm の FRP ピースの表面にスプレー塗布した。塗布後、熱風乾燥炉を用いて 110 °C で 40 分間加熱乾燥し、膜厚が約 30 μm の塗膜を得た。

■静的接触角測定

得られたサンプル及び未塗装の FRP ピースは、接触角計（協和界面科学製 CA-X150）を用いて、室温で 2 μL の水滴を滴下後 20 秒後の静的接触角を θ/2 法で 5 点測定した。

2-2 モデル汚染試験

■試験 1 (2 週間汚れ蓄積試験)

4.3 と同様に、洗面化粧台のボウル底部に評価用樹脂ボウルピース (FRP 製、親水コート、撥水コート) (50 mm × 100 mm) を設置し、実際の 4 人家族の 1 日の単位行為を 14 日間行い、汚れの蓄積を行った。1, 2, 3, 7, 14 日後にそれぞれのピースを回収し、FT-IR を用いた汚れ濃度の測定、光沢度による外観変化を測定した。未塗装の FRP と親水、撥水コートサンプルでは初期の光沢度が異なるため、汚れ蓄積試験開始前 (初期) の光沢度を基準にした光沢度比を合わせて算出した。

■試験 2 (3 週間汚れ蓄積-除去繰り返し試験)

試験 1 と同様に、洗面化粧台のボウル底部に評価用樹脂ボウルピース (FRP、親水コート、撥水コート) を設置し、実際の 4 人家族の 1 日の単位行為を 7 日間行い汚れの蓄積を行った。

7 日後に各ピースを回収し、図 5-1 に示すような摺動試験機を用いて水道水を含ませたスポンジでストローク 200 mm で 5 往復させることで汚れを除去させた。摺動時の垂直荷重を 25, 50, 100 g/cm² で行った。残存した汚れは、3 章に従って回収し、FT-IR で汚れ濃度を定量した。

上記蓄積、除去を 3 回繰り返すことで 3 週間 (21 日) 相当の汚れの蓄積、除去、残存量を評価した。



Fig.5-1 摺動試験機による汚れ除去試験の様子

■試験 3 (3 ヶ月汚れ蓄積-除去繰り返し試験)

洗面化粧台のボウル底部に評価用樹脂ボウルピース (FRP、撥水コート) を設置し、実際の 4 人家族の 1 日の単位行為を 14 日間 (2 週間) 行い汚れの蓄積を行った。

14 日後に各ピースを回収し、Fig. 5-1 に示すような摺動試験機を用いて水道水を含ま

せたスポンジでストローク 200 mm で 5 往復させることで汚れを除去させた。摺動時の垂直荷重を 25, 50 g/cm²で行った。残存した汚れは、3 章に従って回収し、FT-IR で汚れ濃度を定量した。

垂直荷重が高い (50 g/cm²) 試験水準は、蓄積、除去を 6 回繰り返すことで 12 週間 (84 日) 相当の汚れの蓄積、除去、残存量を評価した。また、垂直荷重が低い (25 g/cm²) 試験水準は、蓄積、除去を 3 回繰り返すことで 6 週間 (42 日) 相当の汚れの蓄積、除去、残存量を評価した。

2-3 2 週間汚れ蓄積試験結果

Table 5-1 に各表面サンプルにおける汚れ濃度、光沢度、光沢度比の推移を示す。なお、FRP ピースの結果は Table 4-2 の底部と同一のものである。また、Fig. 5-2 に各サンプルの汚れ濃度と光沢度の経時変化を示した。Fig. 5-2 には、各表面の汚れの構成比の経時変化を示した。

親水コート、撥水コートサンプルのいずれも FRP と同様に経時的な汚れ濃度の増加 (汚れ蓄積) と光沢度比の低下が見られたが、各表面で汚れ蓄積の傾向は異なった。

親水コートは、FRP と比較して 1、2 日後の汚れ濃度が低く汚れの蓄積が抑制されていたが、3 日後に急激な増加を示した。14 日後の汚れ濃度は、FRP ピースと比較し 20%低かった。

撥水コートは、7 日後までは、FRP と同様の蓄積傾向を示したが、7 日後から 14 日後までの蓄積は他の表面よりも抑制される傾向であった。14 日後の汚れ濃度は FRP ピースと比較して 28%低かった。

FRP ピースに対して親水性、撥水性を付与することで蓄積初期の濃度の上昇抑制と 14 日経過後の汚れ濃度の低減効果がみられることが分かった。

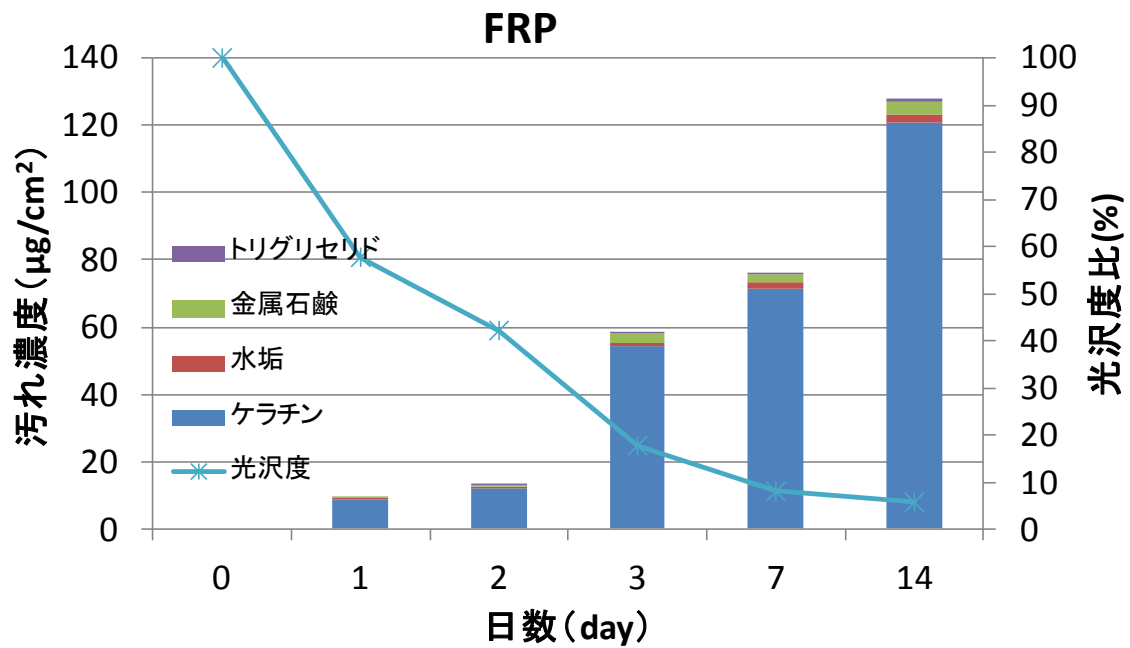


Fig. 5-2(a) FRP 板の汚れ蓄積と光沢度の経時変化

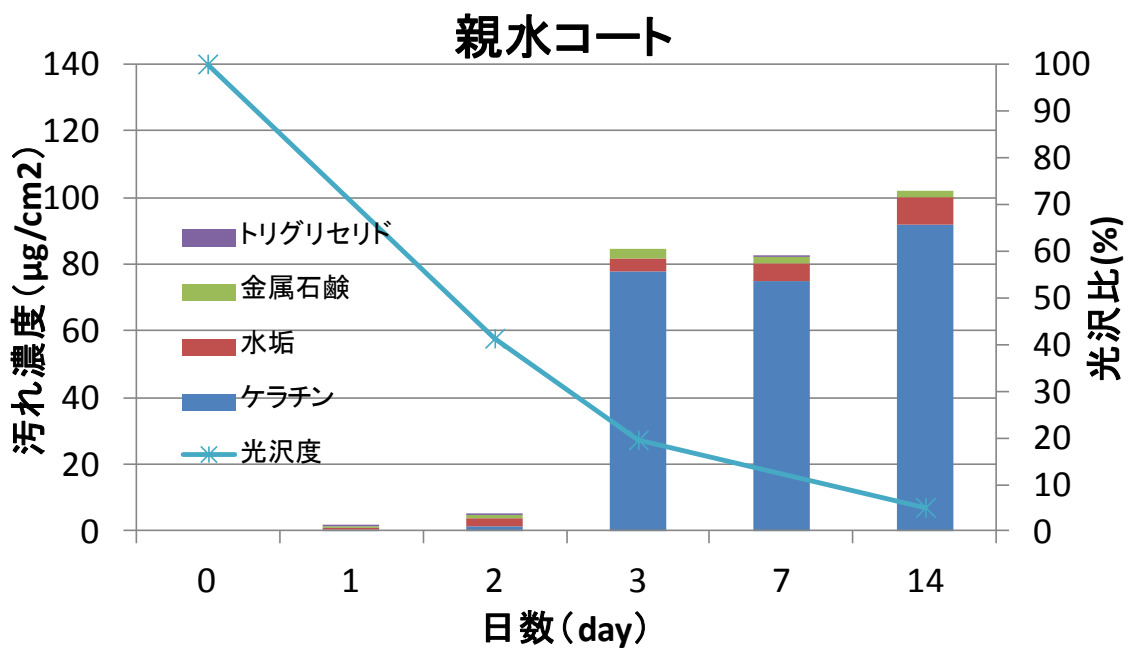


Fig. 5-2(b) 親水コートサンプルの汚れ蓄積と光沢度の経時変化

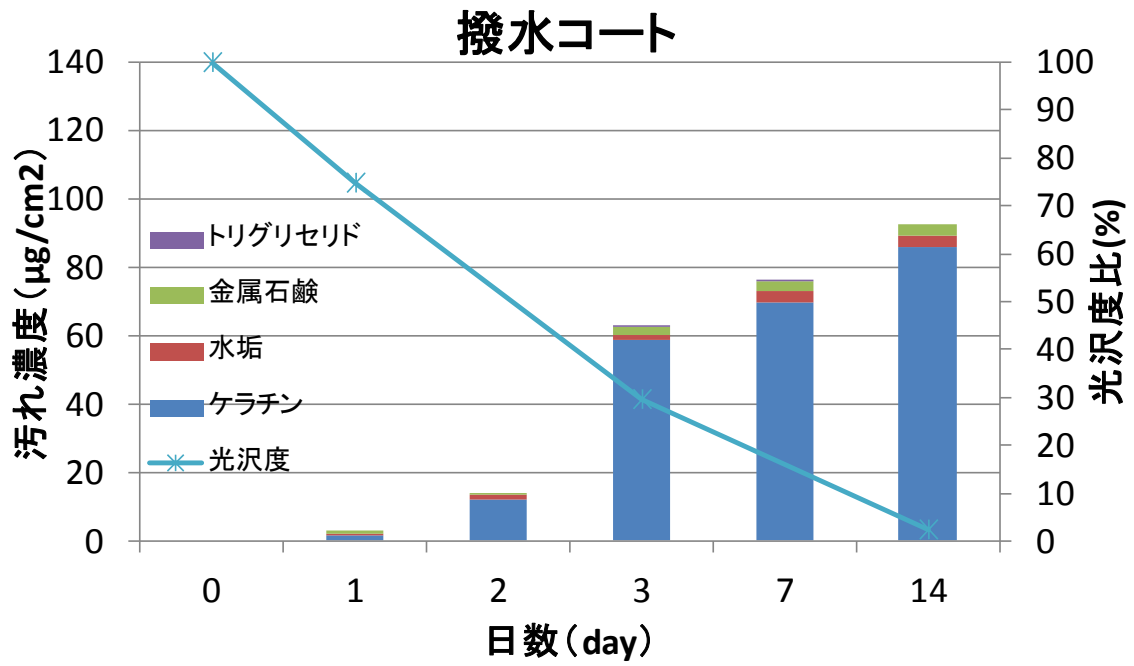


Fig. 5-2(c) 撥水コートサンプルの汚れ蓄積と光沢度の経時変化

Table 5-1 濡れ性の異なる表面（ポウル底部）での汚れ蓄積と外観変化の推移

サンプル	接触角(θ)	日数(day)	タンパク	水垢	金属石鹸	トリグリセリド	汚れ合計	光沢度(60°)(%)	光沢度比(%)
FRP	77	0	N.A	N.A	N.A	N.A	-	96	100
	-	1	8.79	0.64	0.34	LOD	10	55	58
	-	2	11.9	0.81	0.30	0.03	13	40	42
	-	3	54.5	0.88	2.53	0.28	58	17	18
	-	7	71.5	1.63	2.50	0.24	76	8	8
	-	14	121	2.45	4.05	0.75	128	5	6
親水コート	20	0	N.A	N.A	N.A	N.A	-	88	100
	-	1	0.56	0.55	0.11	LOD	1	N.A	-
	-	2	1.23	2.67	0.88	0.03	5	36	41
	-	3	78.0	3.80	2.71	0.29	85	17	19
	-	7	74.8	5.62	1.92	LOD	82	N.A	-
	-	14	92.1	7.86	1.92	0.08	102	4	5
撥水コート	103	0	N.A	N.A	N.A	N.A	-	91	100
	-	1	1.63	0.59	0.63	LOD	3	68	75
	-	2	12.3	1.30	0.27	LOD	14	N.A	-
	-	3	58.9	1.04	2.64	0.19	63	27	30
	-	7	69.9	2.97	3.20	0.02	76	N.A	-
	-	14	86.0	3.47	2.94	LOD	92	2	2

N.A: 未測定 LOD: 検出限界以下

次に、汚れの構成比の経時変化を比較した。FRP ピースでは、Fig. 5-3(a) に示すように、いずれの経過日数においてもケラチンタンパクが 80%以上を占めていた。水垢については、2 日後までは 6%程度を占めていたが 3 日後以降は 2%程度に構成比が低下した。金属石鹸、トリグリセリドは大きな変動は見られなかった。

親水コートは、Fig. 5-3(b) に示すように、汚れ濃度の低い 2 日目までは FRP ピースと比較してケラチンタンパクの構成比が低下し、水垢、金属石鹸比率が上昇し 2 成分で 50%を占めていた。しかしながら、3 日後以降は FRP ピースと同様にケラチンタンパクが主成分となった。

撥水コートは、Fig. 5-3(c) に示すように、FRP ピースと同様にケラチンタンパクが主成分であるが、2 日目まではと水垢、金属石鹸比率が FRP ピースよりも高い傾向にあったが。3 日目以降は FRP と同様の傾向を示した。

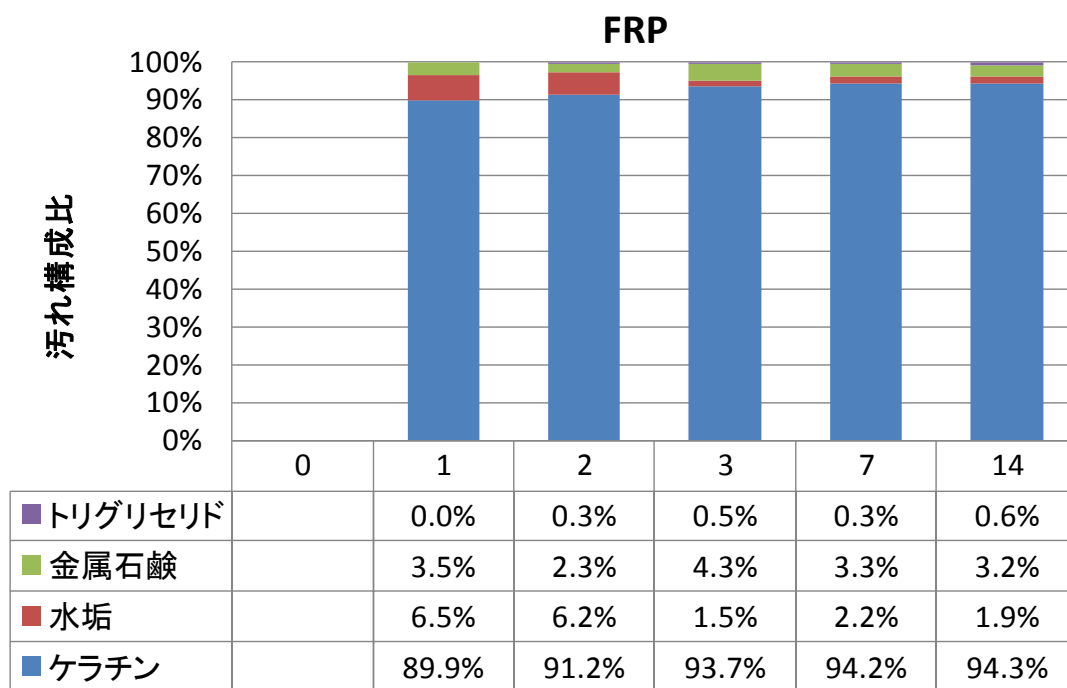


Fig. 5-2(a) FRP の汚れ構成比の経時変化

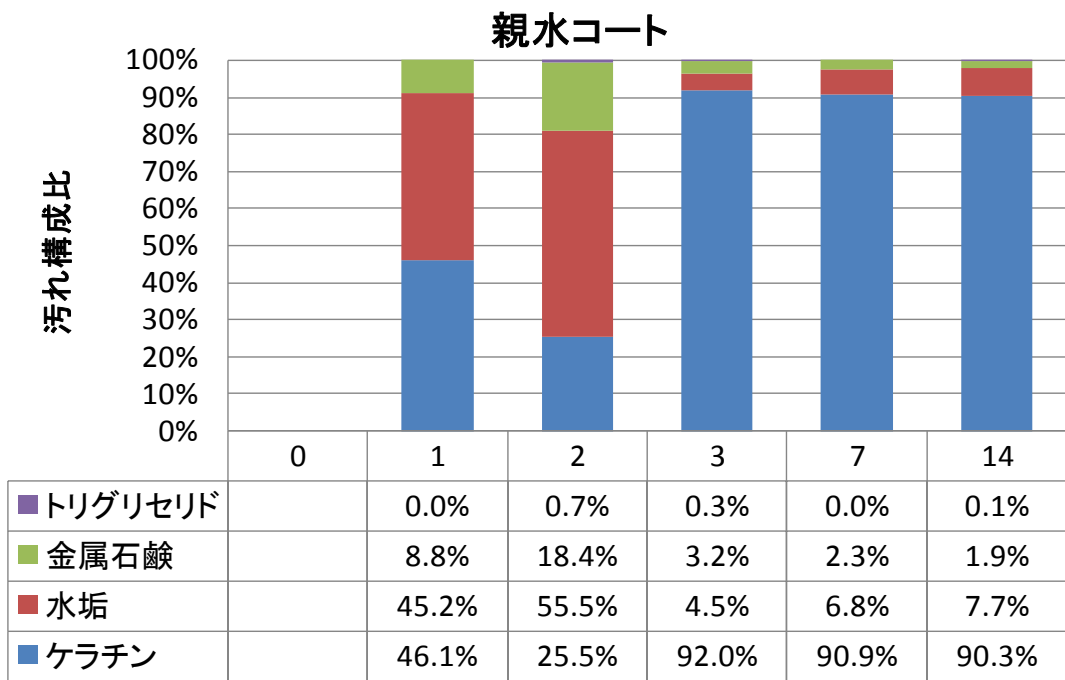


Fig. 5-3(b) 親水コートの汚れ構成比の経時変化

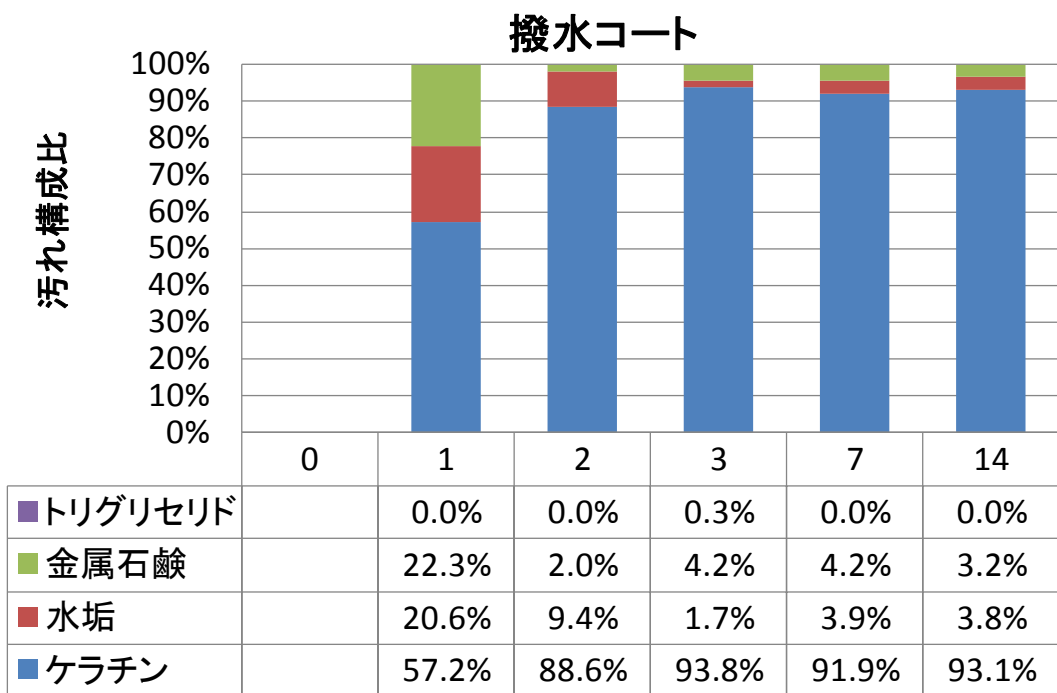


Fig. 5-3(c) 撥水コートの汚れ構成比の経時変化

2-4 考察

Fig. 5-2 に示す各表面における汚れ濃度と汚れ成分の構成比の経時変化について、親水コートでは付着初期段階では汚れ濃度が相対的に低く、水垢の構成比が相対的に上昇していたことに関しては、材料の濡れ性による違いが考えられる。

洗面化粧台を用いたモデル試験では、汚れは流水と共に材料表面に付着するが、親水性が高い（接触角が低い）親水コートサンプルでは、最表面にまず水や親水性の汚れが付着し、トリグリセリドのような疎水性の汚れやタンパク汚れは、気液界面側に存在するものと考えられる。

また、酸化チタンように光励起により水滴が自発的に濡れ広がる超親水性（接触角 ≈ 0 ）膜では、表面に付着した水は、水滴にならず水膜として広がり、その上に疎水性の汚れが付着しても流水により洗い流されるセルフクリーニング効果が発現することが知られている³⁾。

自発的な水膜形成には超親水性が必要となるが、本研究で用いた親水性コーティングは 15° 程度であるため微小な水滴が自発的に水膜を形成するレベルではない。一方で、手洗いなどの行為で流水を使用した後は水膜を形成しておりセルフクリーニング効果が示唆される。

水膜形成に関しては、橋本らが、微小な水滴（数 μm ）の付着により発生する鏡の曇りにおいて、水滴を水膜化する（防曇性）目安として水接触角が 7 度以下であること、また、より大きな水滴径（数 mm ）を水膜化する（防滴性）場合は 15 度以下で効果が発現すると報告している⁴⁾。

また、流水と水膜形成に関して、磯らは、流体の慣性力（流速に比例）と表面張力の比で **Table** される **We** 数が大きいほど、水膜が形成される面積が大きいことを報告している⁵⁾。

また、加藤らは、水膜が形成する臨界 **We** 数が接触角と相関し、接触角が低いほど低い臨界 **We** 数で水膜を形成することを報告している⁶⁾。

従って、本研究で用いた親水性コーティングは、手洗いなどの行為で使用する流量（数 L/min ）領域において臨界 **We** 数以上であると考えられ、使用後に水膜を形成しセルフクリーニング効果が発現していると考えられる。

一方で、第 4 章で洗面化粧台での手洗い行為後は、残水が発生し、残水量と汚れ濃度が相関することを Fig. 4-12 で示した。

流水が面状に広がる親水コートでは、行為後の残水量も大きくなることから、行為による汚れ付着の初期段階では、主に残水により材料表面に留まった水道水中の無機イオンが乾燥を経ることで水垢汚れとして析出しているものと考えられる。

タンパク汚れの付着過程については 5-3 で議論する。

3. 異なる材料表面における汚れ蓄積モデルの構築

2の結果から表面特性の異なる材料を用いることで汚れの蓄積傾向が異なることが分かった。材料の表面特性と汚れの蓄積性をより詳細に議論するために汚れ蓄積の経時変化をモデル化した。

また、材料の表面特性として各表面の表面自由エネルギーを導出し、主要な汚れであるケラチンタンパク及びケラチンタンパクと複合体を形成するトリグリセリドとの相互作用を水中の付着仕事を計算することで解析した。

3-1 汚れ蓄積回帰モデルの導入

Fig. 5-2 に示すように、各表面での汚れ濃度は 2 日後から 3 日後に急峻に増加する曲線であることから、式 5-1 に示すシグモイド E_{MAX} モデル⁷⁾を用いて、汚れ蓄積曲線の推定を行った。関数系の選択に関しては、統計解析ソフト (Origin Pro 2016) 中のシグモイド曲線から一日後の汚れ濃度を初期値として考慮可能で、かつ、モデルの適合度が最も高い (χ^2 が最も小さい) 関数を用いた。

$$C = \frac{c_2 + (c_1 - c_2)}{1 + e^{k(t - t_0)}} \quad (\text{式 5-1})$$

C : 表面汚れ濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、 t : 日数 (day)、 c_1 : 1 日後の汚れ濃度、
 c_2 : 14 日後の汚れ濃度、 k : 蓄積係数、 t_0 : 変曲点位置のための定数

各表面において k, t_0 をパラメータとして統計解析ソフト (Origin Pro 2016) を用いた。Levenberg - Marquardt 法による反復アルゴリズムを用いて、許容誤差が 10^{-9} 以下で収束するように計算を行った。

3-2 表面自由エネルギーと付着仕事の算出

各サンプルの水の静的接触角は、自動接触角計 (協和界面科学製 DMo-501FE) を用いて室温で 2 μL の水滴を滴下後 20 秒後の静的接触角を $\theta/2$ 法で測定した。

表面自由エネルギーの導出は、Table 5-3 に示す表面自由エネルギーが既知である水とジョードメタンの値から解析ソフト (FAMAS) を用いて 2 章で示した式 2-10, 2-11 により導出した。

Table 5-3 表面自由エネルギー成分^{8,9)}

試料液体	分散力 (γ^d)	極性力 (γ^p)	表面自由エネルギー (γ)
水	29.1	43.7	72.8
ジヨードメタン	46.8	4.00	50.8
トリステアリン	21.7	0.10	21.8
アルブミン	31.4	33.6	65.0

また、水中の付着仕事に関しては、以下の式¹⁰⁾が提案されている

$$W_{12,w} = \gamma_{1w} + \gamma_{2w} - [\gamma_{12}]_w \quad (\text{式 5-2})$$

添字 1 と 2 は、それぞれ材料表面と汚れ成分を表す。式中の $[\gamma_{12}]_w$ は、水中における材料表面と各汚れとの界面自由エネルギーを示し、各材料と汚れ成分の表面自由エネルギーを分散力成分 (γ^d)、極性力成分 (γ^p) との 2 成分の和であるとする。水同士の相互作用は水中における付着仕事に寄与しないと考えられる¹¹⁾ので、水中における界面自由エネルギーを真空中における場合と同様に取り扱い、水中における付着仕事は次式¹⁰⁾で表される。

$$W_{12,w} = 2 \left\{ \gamma_1^d \left[1 - \frac{2(\gamma_1^d \gamma_w^d)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_1^d + \gamma_w^d} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \left\{ \gamma_2^d \left[1 - \frac{2(\gamma_2^d \gamma_w^d)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_2^d + \gamma_w^d} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \\ + 2 \left\{ \gamma_1^p \left[1 - \frac{2(\gamma_1^p \gamma_w^p)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_1^p + \gamma_w^p} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \left\{ \gamma_2^p \left[1 - \frac{2(\gamma_2^p \gamma_w^p)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_2^p + \gamma_w^p} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (\text{式 5-3})$$

Table 5-3 と式 2-10, 2-11 を用いて各表面の表面自由エネルギーを算出した。また、Table 5-3、式 5-3 を用いて付着仕事を算出した。本研究では、ケラチンタンパクのモデルとしてアルブミン、トリグリセリドのモデルとしてトリステアリンの値をそれぞれ用いた。

3-3 回帰モデルの推定結果

Table 5-2 に得られたモデルの統計量とフィッティングパラメータを示す。また、Fig. 5-4 に各サンプルの汚れ濃度の経時変化に対して実測と回帰モデルの結果をプロットした。合わせて、Fig. 5-5 に各表面で推定したモデル式から得られた予測表面汚れ濃度と実測濃度をプロットした。

Table 5-2 推定モデルの統計量とフィッティングパラメータ

		FRPピース	親水コート	撥水コート
統計量	ポイント数	5	5	5
	自由度	3	3	3
	自由度あたり χ^2	311.81285	128.65749	88.73168
	残差平方和	935.43856	359.97247	266.19503
	R^2	0.90205	0.95829	0.95688
	自由度調整済 R^2	0.86939	0.94438	0.9425
実測濃度	c_1	9.8	1.2	2.8
	c_2	127	102	92.4
フィッティングパラメータ	k	0.43745	4.88781	2.6894
	t_0	6.03393	2.6707	2.73686

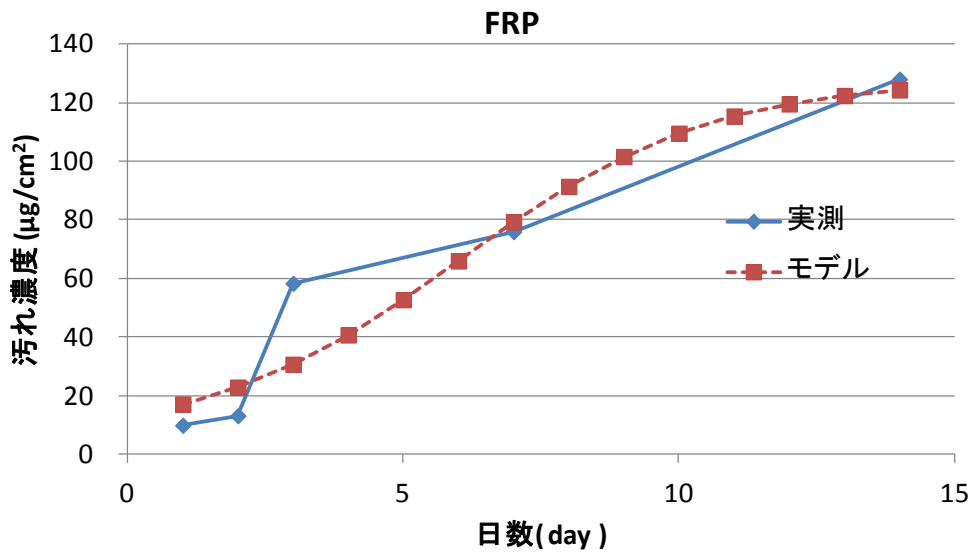


Fig. 5-4(a) FRP の汚れ濃度の実測値と蓄積モデルによる経時変化

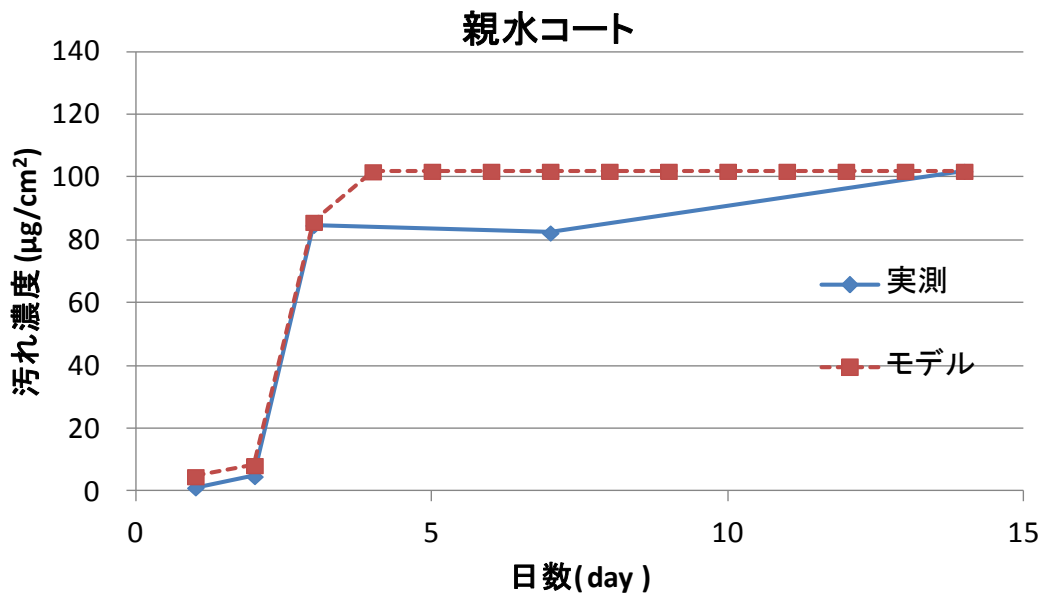


Fig. 5-4(b) 親水コートの汚れ濃度の実測値と蓄積モデルによる経時変化

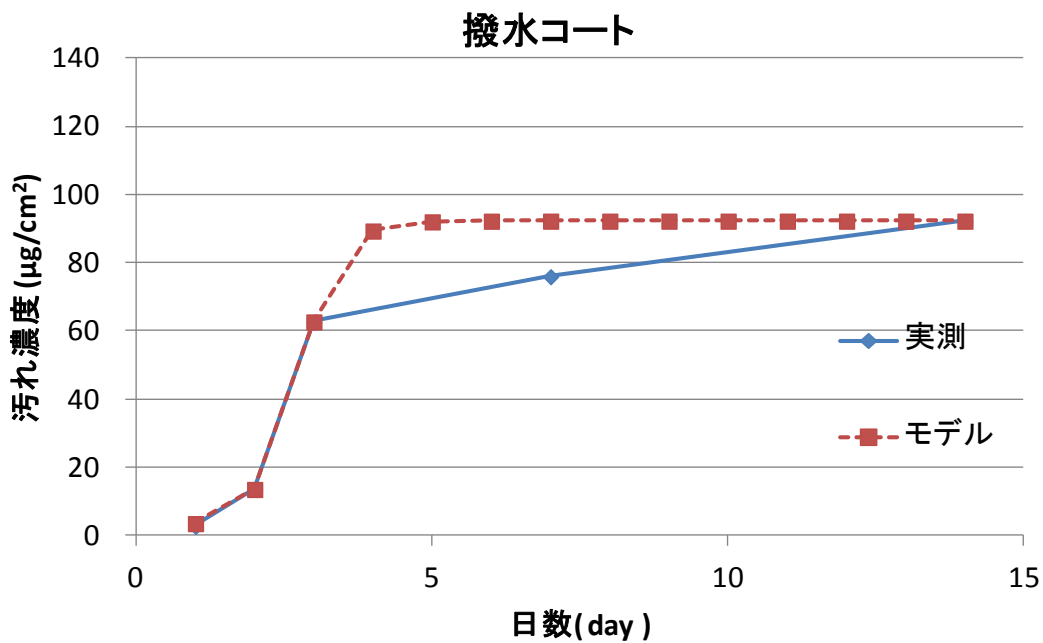


Fig. 5-4(c) 撥水コートの汚れ濃度の実測値と蓄積モデルによる経時変化

Table 5-2 及び Fig. 5-4 からいずれの表面においても $r^2 > 0.8$ の回帰モデルを構築した。また、Fig. 5-5 に示すように、予測値は実測値を十分に説明しており、特性が異なる材料表面の汚れの蓄積をモデル化できた。

各表面の回帰モデルの傾向として、7日後の推定濃度が過大となる傾向にあったが、3日後から14日後までの間で実測データ数が1点であるため誤差が大きくなっているものと考えられる。

一方で、FRPピースの回帰モデルは、7日後をモデルの中央値とすることでモデル全体の誤差を抑制しているが、変曲点と思われる2日後から3日後の誤差が増加する傾向となった。

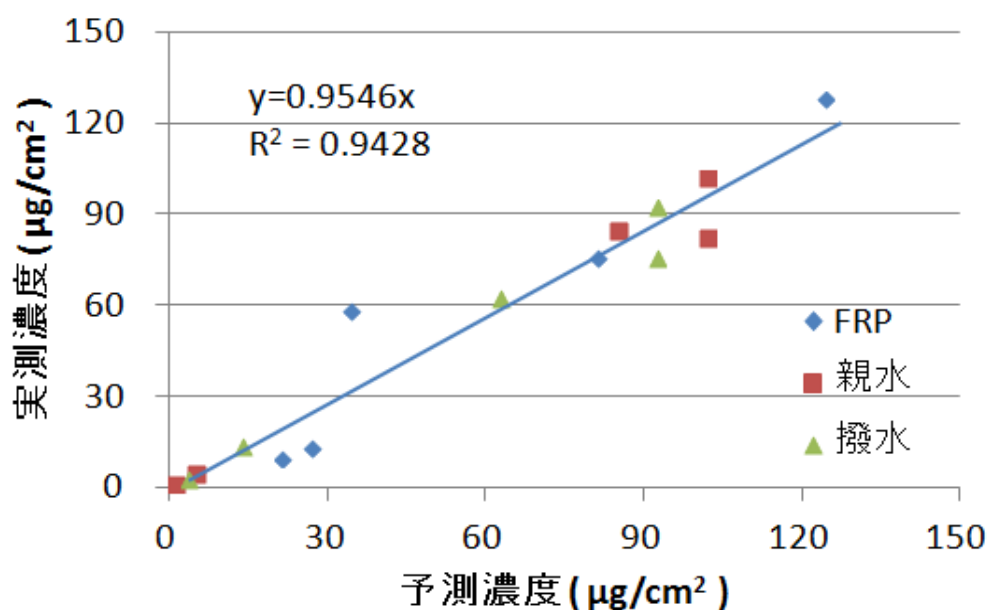


Fig. 5-5 各表面のモデルで計算した表面汚れの予測濃度と実測濃度

3-4 回帰モデルの推定結果

導出した各サンプルの表面自由エネルギー、各汚れとの付着仕事及び回帰モデルから算出した係数 k を Table 5-4 に示す。

Table 5-4 各材料の表面自由エネルギーとタンパク、脂質汚れとの付着仕事の推定

			FRP	親水コート	撥水コート
静的接触角		deg	77	15	103
表面自由エネルギー	分散力 (γ^d)	mJ/m ²	39.4	20.3	21.1
	極性力 (γ^p)	mJ/m ²	3.5	47.5	1.1
	全表面 (γ)	mJ/m ²	42.9	67.8	22.2
付着仕事 (w_a)	アルブミン(気中)	mJ/m ²	92.0	130	63.6
	アルブミン(水中)	mJ/m ²	12.9	0.36	1.06
	トリスチアリン(気中)	mJ/m ²	59.7	46.3	43.5
	トリスチアリン(水中)	mJ/m ²	1.67	0.65	1.02
蓄積係数 (k)		—	0.43745	4.88781	2.6894

また、得られた各表面エネルギーと付着仕事、回帰式で推定した蓄積係数 k の各パラメータ間の相関分析($p > 0.05$)を行った。結果を Table 5-5 に示す。

Table 5-5 各表面自由エネルギー、汚れ付着仕事、蓄積係数との相関分析

	分散力	極性力	全表面	アルブミン (気中)	アルブミン (水中)	トリステアリン (気中)	トリステアリン (水中)	蓄積係数 (k)
分散力	1.00	-0.49	-0.09	-0.12	1.00	0.98	0.95	-0.89
極性力	-0.49	1.00	0.91	0.92	-0.50	-0.31	-0.74	0.84
全表面	-0.09	0.91	1.00	1.00	-0.10	0.11	-0.40	0.54
アルブミン(気中)	-0.12	0.92	1.00	1.00	-0.14	0.08	-0.43	0.57
アルブミン(水中)	1.00	-0.50	-0.10	-0.14	1.00	0.98	0.95	-0.89
トリステアリン(気中)	0.98	-0.31	0.11	0.08	0.98	1.00	0.86	-0.78
トリステアリン(水中)	0.95	-0.74	-0.40	-0.43	0.95	0.86	1.00	-0.99
蓄積係数 (k)	-0.89	0.84	0.54	0.57	-0.89	-0.78	-0.99	1.00

表面の分散力 (γ^d)と各汚れの水中付着仕事 (W_a)は、アルブミン($r = 0.99$)、ステアリン酸 ($r = 0.95$) とそれぞれ高い正の相関を示した。極性力(γ^p)は、気中のアルブミン付着仕事と正の相関($r = 0.92$)を示した。

また、回帰モデルの蓄積係数は、分散力($r = -0.89$)と、水中アルブミン付着仕事($r = -0.89$)、及び水中トリステアリン付着仕事($r = -0.99$)と有意な負の相関を示した。さらに、極性力と正の相関($r = 0.84$)を示した。

3-5 考察

回帰モデルとして用いたシグモイド曲線は、生態系の個体群成長モデルや容量反応関係などで見られるが、本研究では主に薬物の用量反応関係で用いられるモデルを用いた。汚れの蓄積傾向が用量反応と類似した挙動を示す理由を以下のように考える。

まず、汚れが付着していない初期の材料表面に汚れが付着するには、材料表面と汚れ成分間に生じる付着仕事に影響していると考えられる。

浴室や洗面化粧台の汚れの主成分であるタンパク汚れと材料表面との付着について、笹は、タンパク汚れの吸着抑制には極めて疎水性が高いか又は親水性が高いことが必要であることを指摘しており、様々な材料の表面自由エネルギーと血清アルブミンとの付着仕事の関係を調べた結果、材料の表面自由エネルギーが中程度で極大を示し、エネルギーが低い又は高いほど付着仕事が低下することを示している¹¹⁾。

本研究でも FRP に対して表面自由エネルギーが高い(親水コート)又は低い(撥水コート)表面では、それぞれ水中アルブミン付着仕事が低下し、かつ、1日後のタンパク付着濃度が低減している結果とも対応する。Fig.5-6 に本研究で得られた表面自由エネルギーの異なる材料における水中アルブミン付着仕事及びモデル試験における 1 日後タンパク汚れ濃度の対応を示す。また、Fig. 5-7 に様々ポリマー表面における牛血清アルブミンの付着量を示す。

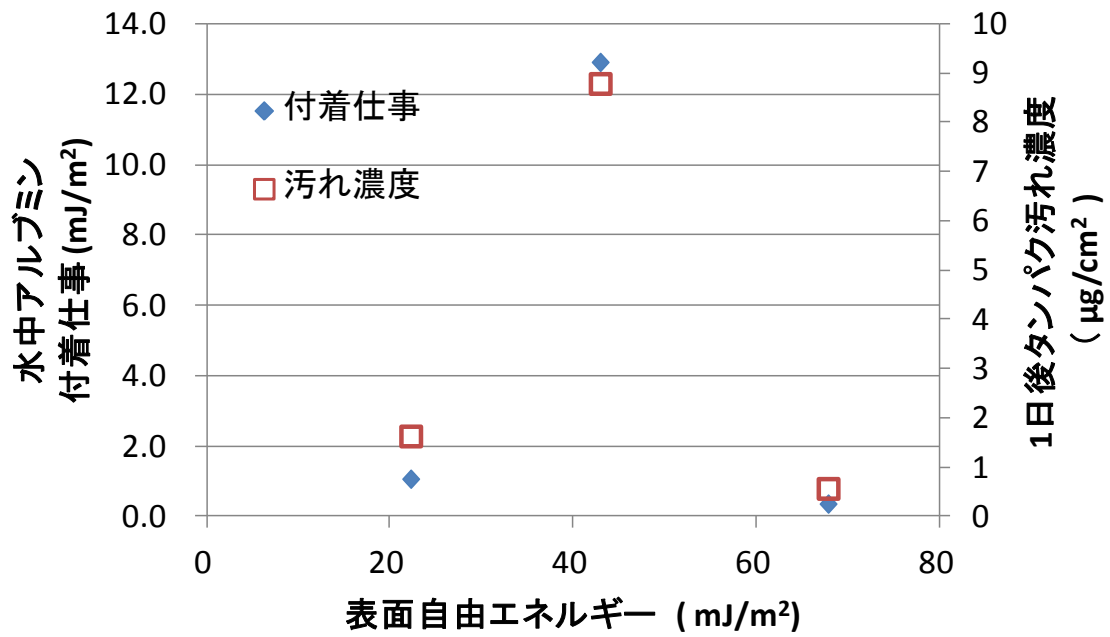


Fig. 5-6 表面自由エネルギーとアルブミン付着量、及びモデル試験 1 日後のタンパク汚れ濃度

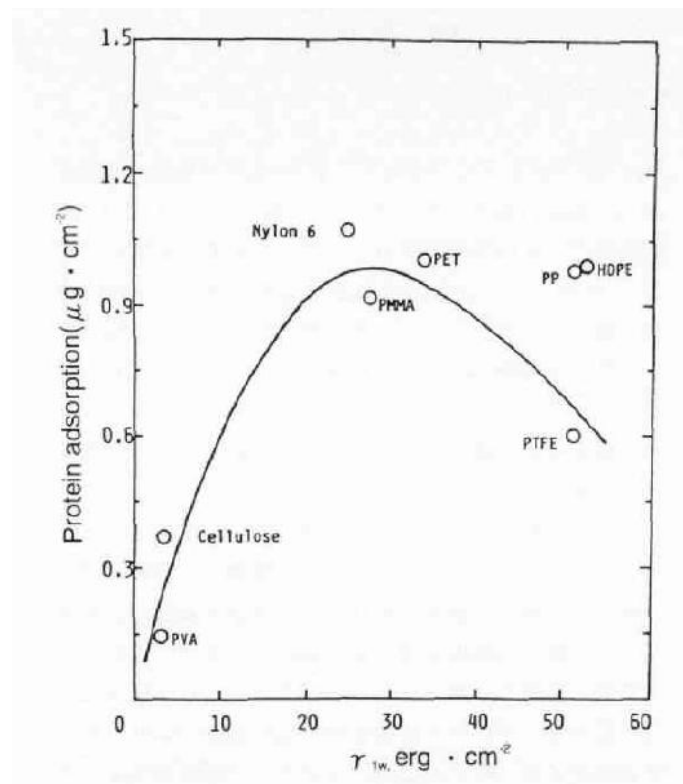


Fig. 5-7 様々な接触角のポリマー表面に対する牛血清アルブミンの付着量
(笹 義人：表面科学, Vol. 20, No. 9, pp. 584-591, 1999, Fig.3 より引用)

従って、表面自由エネルギーを制御した親水又は撥水コート表面では、タンパク汚れが付着しにくく、濃度の増加を抑制していることから初期段階の濃度変化が緩やかなものとなっていると考えられる。

また、タンパク汚れに関しては、表面自由エネルギーの分散力項と強い正の相関を示していることから、極性力を考慮せずに単純な線形モデルとして Fig. 5-8 に示すことができる。

したがって、表面自由エネルギー中の分散力項から 1 日後タンパク汚れ濃度との関係を Fig. 5-9 に示すような線形回帰モデルで推定することができると考えられる。

一方で、一定量の汚れが表面に堆積すると、第 4 章の Fig. 4-7 で示したように材料表面が汚れで被覆された状態となることから、材料表面-汚れ間から汚れ-汚れ間に付着モードが変化していると考えられる。Fig. 5-10 に 1 日後、7 日後タンパク濃度と分散力の関係を示した。1 日後では、タンパク濃度と分散力に直線性があるが、7 日後ではタンパク濃度と分散力の相関はみられなくなり付着モードの遷移を示唆している。

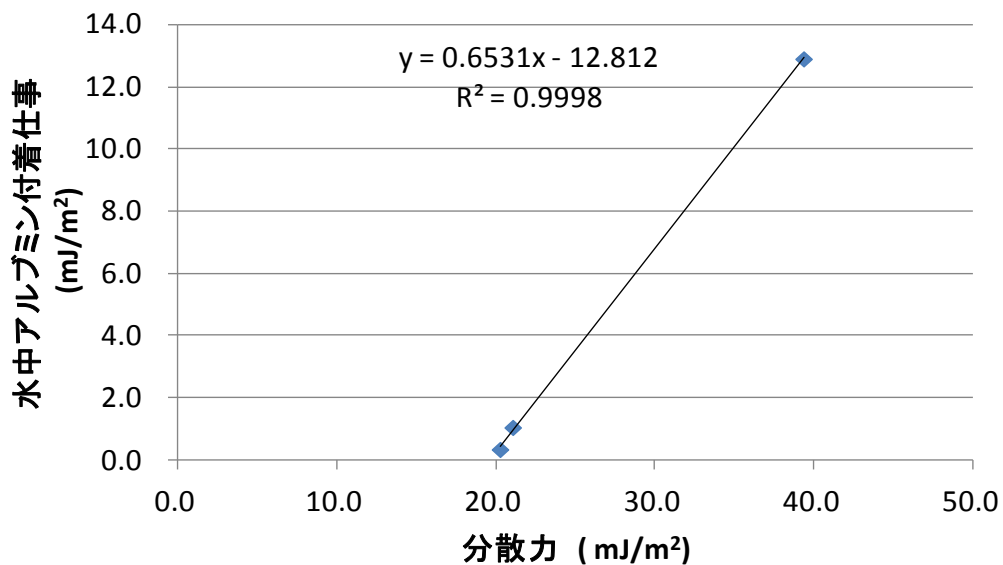


Fig. 5-8 分散力によるアルブミン付着仕事の関係

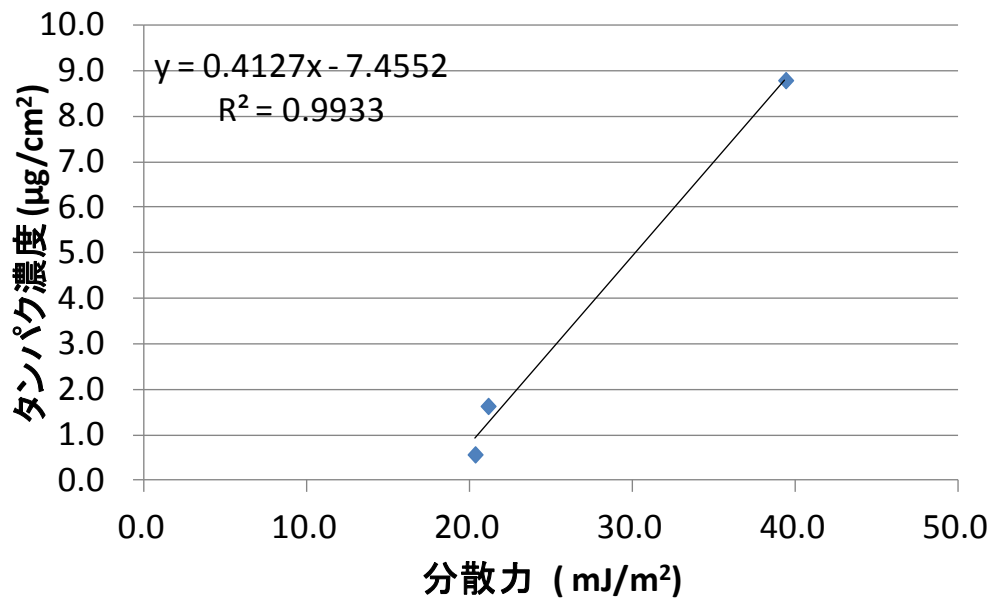


Fig. 5-9 分散力と1日後タンパク濃度関係

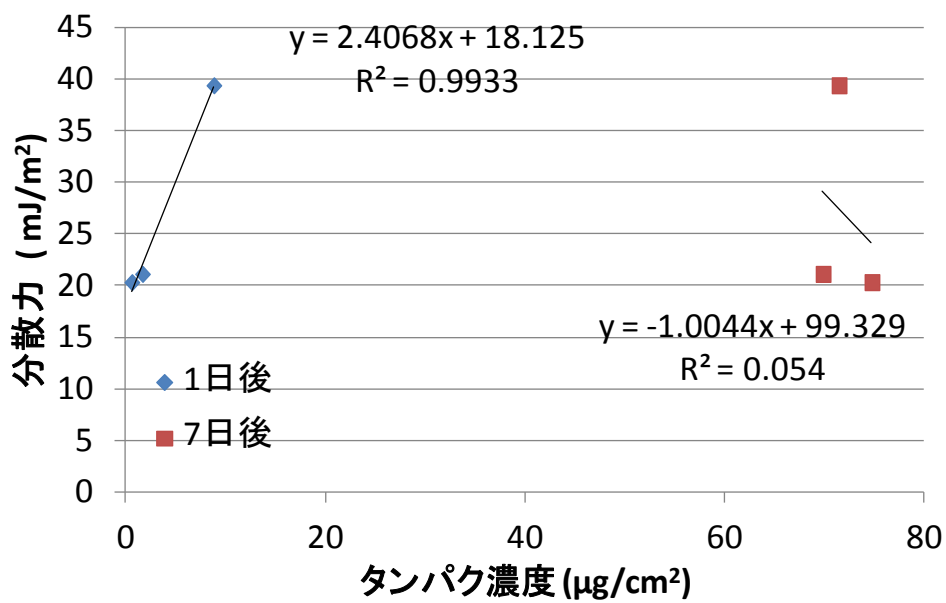


Fig. 5-10 1日後、7日後タンパク濃度と分散力の関係

西川らは、汚れが付着することで形成される凹凸が汚れ付着の起点になっている可能性を指摘している¹²⁾。

第4章の Fig. 4-7, 4-8 で示したように、本研究においても、汚れの被覆により表面の凹凸が増大することを確認しており、一定程度の汚れが付着することで次の汚れが付着する起点が生成され付着量速度が増大していくものと考えられる。

また、汚れ付着量が増大するにつれて増加速度が低減することに関して、福崎らは、アルミナ粒子に吸着する BSA（牛血清アルブミン）には、速い脱着と遅い脱着の2種類の機構で脱着が進むモデルを構築しており、初期の材料表面への吸着時は吸着サイトの多いアルブミン側面から吸着し、飽和吸着に近い表面濃度では、吸着サイト数の限られた直立配向の吸着形態を取る可能性を提案している¹³⁾。

本研究においても、汚れがある程度付着した面では、分極したアミノ酸残基（カルボキシル基やアミノ基）が減少し付着量が飽和するものと考えられる。

また、回帰モデルの蓄積係数は、材料の表面エネルギー分散力($r = -0.89$)、水中アルブミン付着仕事($r = -0.89$)とそれぞれ高い負の相関を示したことから、蓄積係数は主に初期の付着機構を反映していると考えられる。これは、蓄積係数 k がシグモイドモデルの傾きに起因するパラメータであることから妥当であると考えられる。今後、2段階目の付着機構をモデルに反映させることでモデル精度の向上が期待できる。

また、材料の分散力、付着仕事と相関することから、汚れの蓄積試験を行わずに材料表面と想定される汚れ種から分散力、付着仕事を算出し、得られた初期の汚れ濃度及び蓄積係数から汚れの蓄積特性を推定できる可能性がある。

4. 汚れ堆積－除去繰り返しによる蓄積汚れの評価

4-2 3週間汚堆積-除去繰り返し試験結果

Table 5-6 に FRP、親水、撥水コートサンプルに対して、7日間汚れを堆積させた後に各拭き取り荷重で汚れ除去を行う堆積－除去試験を繰り返し3回（3週間）行った際の各汚れ濃度を示す。

また、Fig. 5-8 に7日間汚れを堆積させた後に荷重 50 g/cm^2 で堆積－除去試験汚を繰り返し3回（3週間）行った際の各汚れ濃度の推移を示す。Fig. 5-9 に7日ごとに拭き取り除去を行なった後の残存汚れをプロットした結果を示す。

さらに、各日数経過時の汚れ除去後の濃度と汚れ除去前の濃度比から算出した汚れ残存率を各表面、拭き取り荷重ごとにプロットした結果を Fig. 5-10 に示す。

各表面において、Fig. 5-9(a), 5-9(b) に示す全汚れ及び主要な汚れであるケラチンタンパク濃度の推移をみると拭き取り除去により7日間で堆積した汚れの大部分は除去されていた。その後、7日後と14日後で堆積後の汚れ濃度が2倍以上異なっていた。また、21日後の堆積量を材料表面ごとに比較すると、FRP に対して親水、撥水コートの表面濃度は半分以下となった。

一方で、残存汚れ濃度は経時的な蓄積傾向は見られず、Fig. 5-10(a), 5-10(b)に示す残存率も荷重 50 g/cm²での FRP ピースの結果を除いて 20%以下であった。

水垢に関しては、堆積-拭き取りを繰り返すと Fig. 5-9(c)に示すように FRP ピースでは、徐々に残存濃度が増加する傾向が見られた。撥水コートに関しては、残存濃度の濃縮傾向は見られなかった。親水コートに関しては、14 日後が 21 日後よりも高い結果となっているが、21 日後は撥水コートと同様の残存汚れ濃度で、FRP ピースよりも蓄積レベルが 1/10 程度低かった。Fig. 5-10(c) に示す荷重ごとの残存率に関しては、荷重 25 g/cm²では、FRP ピース、親水コートで蓄積が進むと残存率が 30%以上になった。荷重を増加させることで徐々に残存率が低下していき、荷重 25 g/cm²では材料間の差は減少しいずれも残存率が 20%以下となったが、いずれの荷重においても撥水コートの残存率が最も低かった。

金属石鹼に関しては、汚れ濃度の残存量の傾向は水垢と同様であった。一方で、残存率に関しては、FRP ピース、親水コートで荷重 25 g/cm²に対して、荷重 25 g/cm²では蓄積が進むことで残存率が増加した。

トリグリセリドに関しては、Fig. 5-8(e) に示すように、汚れ蓄積、除去の繰り返しにより徐々に表面濃度の上昇がうかがえるが、表面の違いによる差は全体の変動に対して小さく差が見られなかった。

また、残存率に関しては、金属石鹼と類似の傾向を示したが、親水コートでは残存率が 100%を超える（除去前より除去後の濃度が高くなる）結果となった。

Table 5-6 各材料表面における拭き取り荷重ごとの蓄積－拭取り 21 日間試験結果

サンプル種類	荷重			汚れ濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)				
	汚れ蓄積日数	荷重	光沢度比(%)	ケラチン	水垢	金属石鹸	トリグリセリド	合計
FRP	初期	100	100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FRP	7日後	100	21	66.7	7.0	2.9	1.5	78.1
FRP	7日掃除後	100	103	3.33	0.03	0.08	0.10	3.55
FRP	14日	100	13	165	7.93	5.71	1.10	180
FRP	14日掃除後	100	91	9.17	0.63	1.00	0.40	11.2
FRP	21日	100	19	183	6.30	3.88	1.10	194
FRP	21日掃除後	100	101	10.0	0.43	0.17	0.60	11.2
FRP	初期	50	100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FRP	7日後	50	28	37.5	2.13	1.21	0.80	41.6
FRP	7日掃除後	50	91	20.0	0.53	0.46	0.20	21.2
FRP	14日	50	22	165	7.93	5.71	1.10	180
FRP	14日掃除後	50	96	0.83	1.07	0.79	0.30	2.99
FRP	21日	50	20	183	5.90	4.13	1.10	194
FRP	21日掃除後	50	82	15.8	1.47	2.29	1.00	20.6
FRP	初期	25	100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FRP	7日後	25	19	91.7	4.20	4.04	0.50	100
FRP	7日掃除後	25	92	5.00	0.47	0.33	0.20	6.00
FRP	14日	25	18	165	3.97	1.58	0.30	171
FRP	14日掃除後	25	63	24.2	2.53	0.33	0.20	27.2
FRP	21日	25	18	183	3.10	2.54	0.30	188
FRP	21日掃除後	25	61	9.17	1.13	1.38	0.40	12.1
親水コーティング	初期	100	100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
親水コーティング	7日後	100	15	70.8	4.53	3.63	0.70	79.7
親水コーティング	7日掃除後	100	100	5.83	0.20	0.29	0.10	6.43
親水コーティング	14日	100	48	75.8	3.50	4.17	0.70	84.2
親水コーティング	14日掃除後	100	90	13.3	0.53	0.13	0.60	14.6
親水コーティング	21日	100	23	81.7	4.50	2.38	0.70	89.2
親水コーティング	21日掃除後	100	101	4.17	0.27	0.13	0.30	4.86
親水コーティング	初期	50	100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
親水コーティング	7日後	50	16	54.2	2.93	1.79	0.30	59.2
親水コーティング	7日掃除後	50	93	9.17	0.10	0.17	0.80	10.2
親水コーティング	14日	50	29	124	5.70	3.63	0.40	134
親水コーティング	14日掃除後	50	81	15.0	1.73	2.17	0.50	19.4
親水コーティング	21日	50	21	85.83	6.57	3.29	1.00	96.7
親水コーティング	21日掃除後	50	91	11.7	0.23	0.21	0.90	13.0
親水コーティング	初期	25	100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
親水コーティング	7日後	25	14	75.0	6.43	3.13	0.60	85.2
親水コーティング	7日掃除後	25	83	6.67	0.27	0.21	0.10	7.24
親水コーティング	14日	25	10	99.2	4.60	6.04	0.90	111
親水コーティング	14日掃除後	25	56	11.7	1.97	1.67	0.40	15.7
親水コーティング	21日	25	24	94.2	7.50	4.83	0.90	107
親水コーティング	21日掃除後	25	77	15.8	1.63	1.88	0.70	20.0
撥水コーティング	初期	100	100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
撥水コーティング	7日後	100	18	67.5	3.77	1.96	0.40	73.6
撥水コーティング	7日掃除後	100	98	0.83	0.00	0.00	0.00	0.83
撥水コーティング	14日	100	15	128	5.77	5.04	0.80	139
撥水コーティング	14日掃除後	100	99	13.3	0.67	0.17	0.30	14.5
撥水コーティング	21日	100	24	52.5	3.50	1.92	0.40	58.3
撥水コーティング	21日掃除後	100	98	10.8	0.10	0.25	0.70	11.9
撥水コーティング	初期	50	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
撥水コーティング	7日後	50	24	53.3	2.70	1.63	0.60	58.3
撥水コーティング	7日掃除後	50	99	4.17	0.20	0.13	0.40	4.89
撥水コーティング	14日	50	16	82.5	5.00	3.46	0.50	91.5
撥水コーティング	14日掃除後	50	98	1.67	0.27	0.29	0.10	2.33
撥水コーティング	21日	50	19	81.7	5.13	3.42	1.30	91.5
撥水コーティング	21日掃除後	50	99	10.8	0.17	0.25	0.70	12.0
撥水コーティング	初期	25	100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
撥水コーティング	7日後	25	19	63.3	4.17	2.29	0.70	70.5
撥水コーティング	7日掃除後	25	96	5.83	0.33	0.25	0.10	6.52
撥水コーティング	14日	25	13	77.5	5.40	3.38	0.60	86.9
撥水コーティング	14日掃除後	25	99	5.00	0.30	0.17	0.40	5.87
撥水コーティング	21日	25	24	70.8	6.93	1.88	0.90	80.5
撥水コーティング	21日掃除後	25	93	8.33	0.37	0.25	0.60	9.55

汚れ合計 (荷重 50 g/cm²)

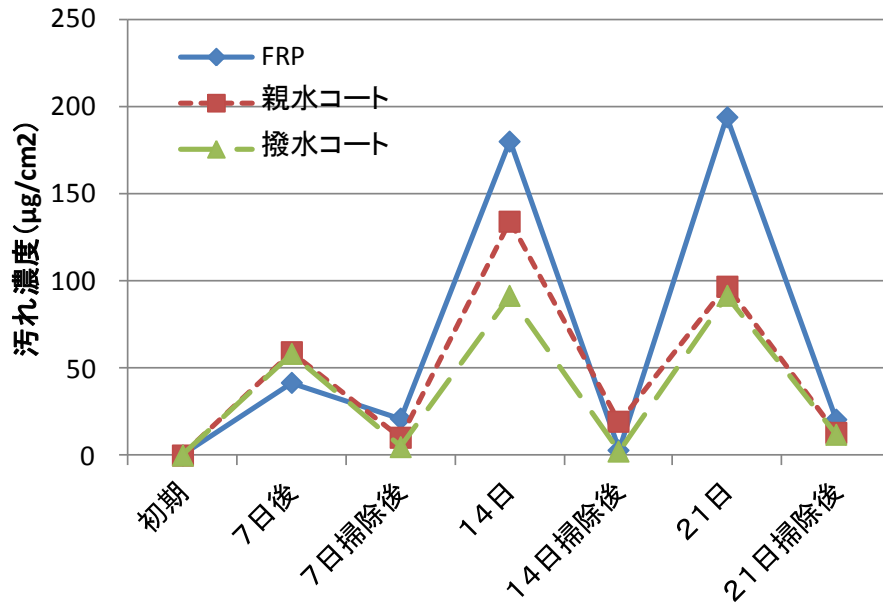


Fig. 5-8(a) 汚れ蓄積-除去繰り返し試験での合計汚れ濃度 (荷重 50 g/cm²)

ケラチンタンパク (荷重 50 g/cm²)

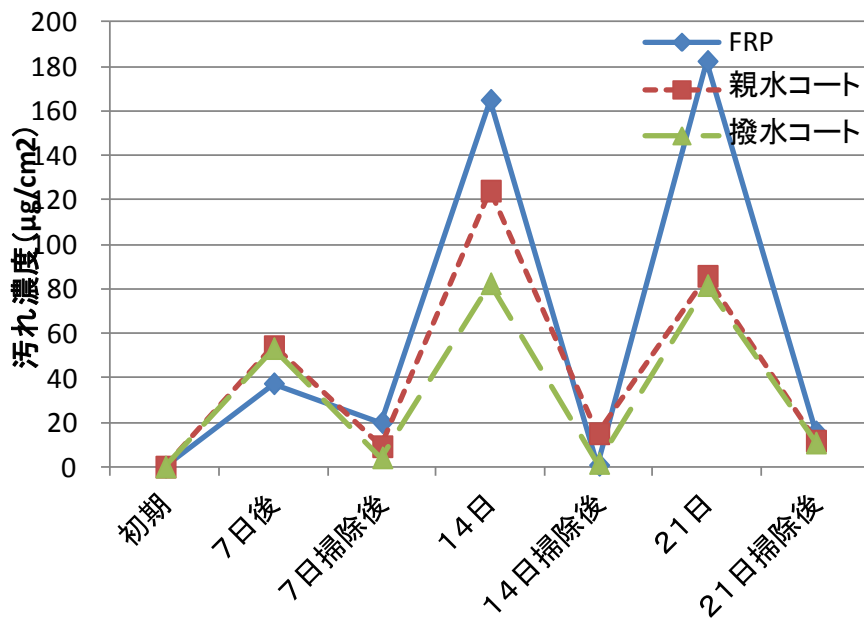


Fig. 5-8(b) 汚れ蓄積-除去繰り返し試験でのケラチン濃度 (荷重 50 g/cm²)

水垢 (荷重 50 g/cm²)

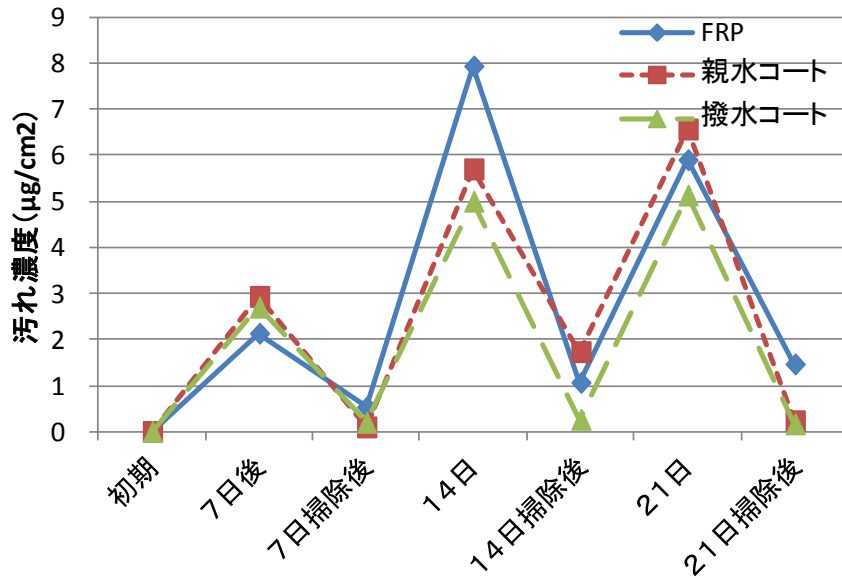


Fig. 5-8(c) 汚れ蓄積－除去繰り返し試験での水垢濃度 (荷重 50 g/cm²)

金属石鹼 (荷重 50 g/cm²)

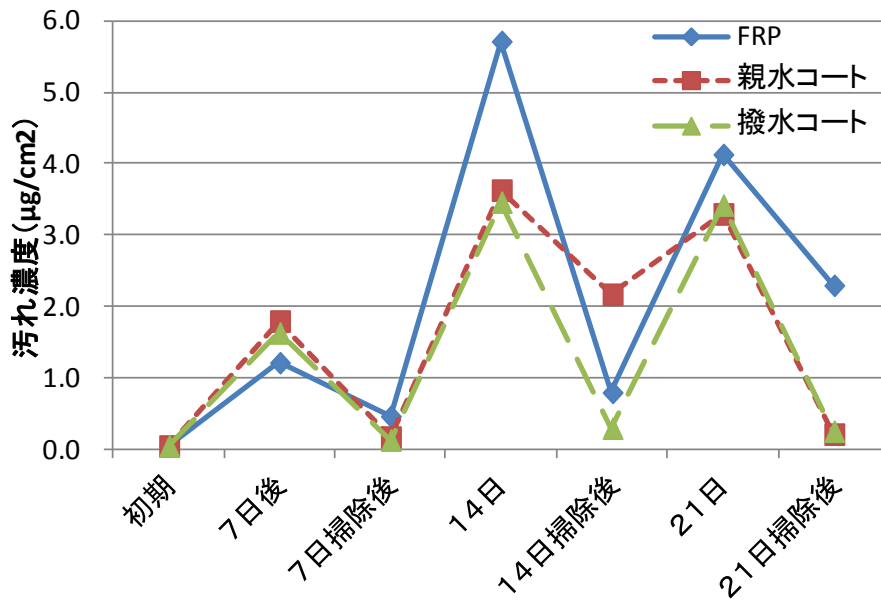


Fig. 5-8(d) 汚れ蓄積－除去繰り返し試験での金属石鹼濃度 (荷重 50 g/cm²)

トリグリセリド(荷重 50 g/cm²)

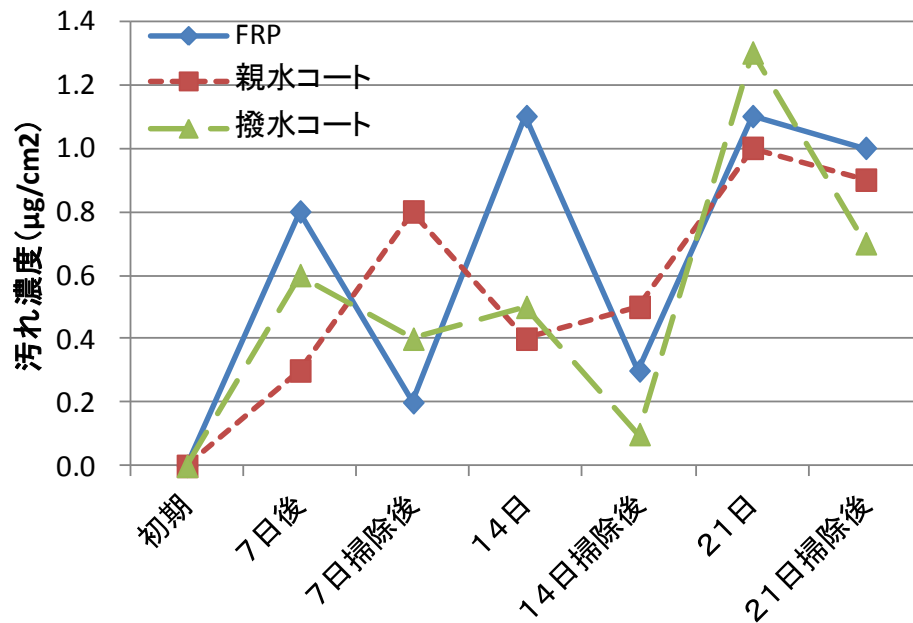


Fig. 5-8(e) 汚れ蓄積-除去繰り返し試験でのトリグリセリド濃度 (荷重 50 g/cm²)

全汚れ(荷重50 g/cm²)

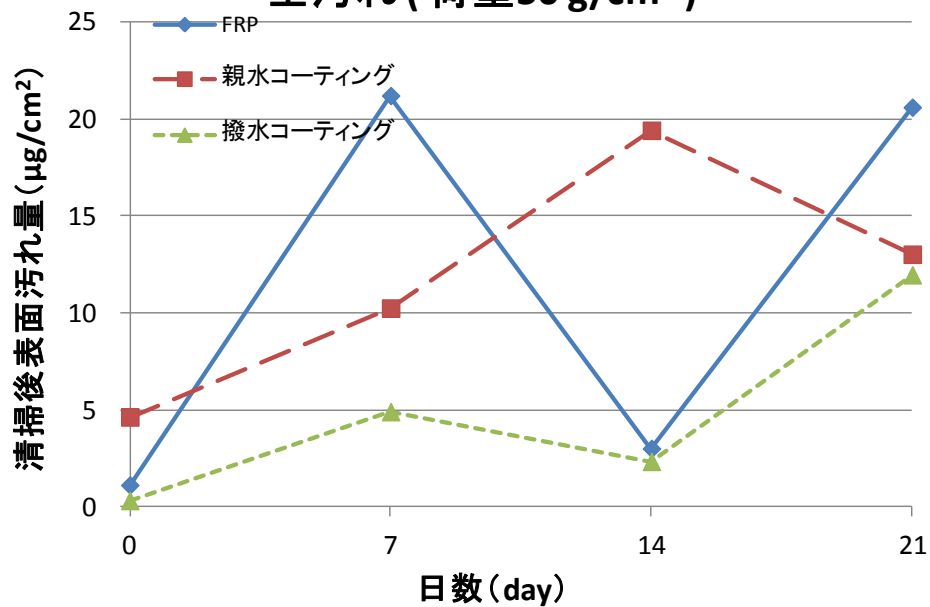


Fig. 5-9(a) 蓄積 7 日汚れに対する摺動試験後の残存汚れ濃度 (荷重 50 g/cm²)

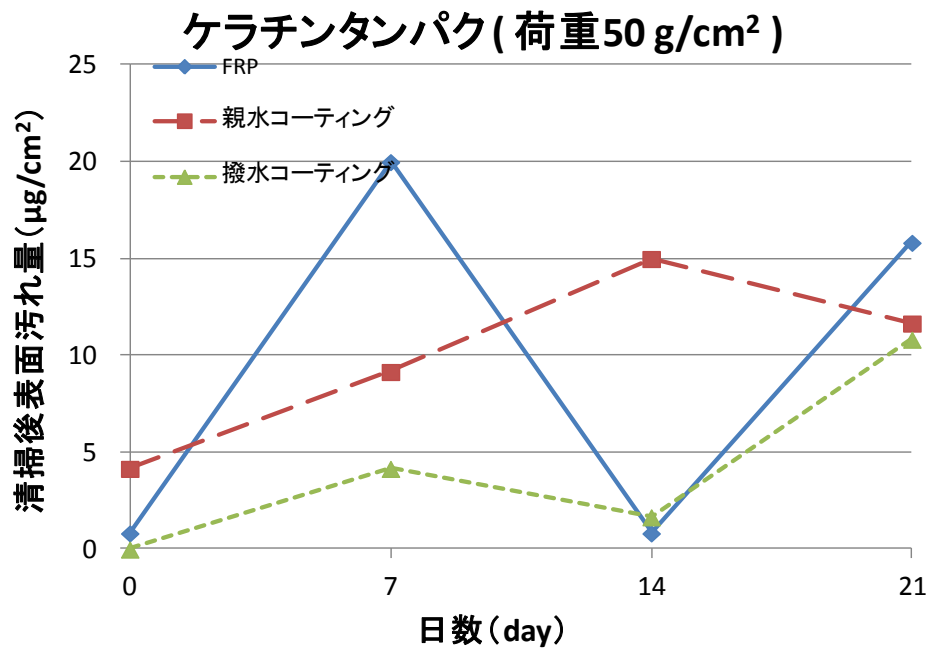


Fig. 5-9(b) 蓄積 7 日汚れに対する摺動試験後の残存ケラチン濃度 (荷重 50 g/cm²)

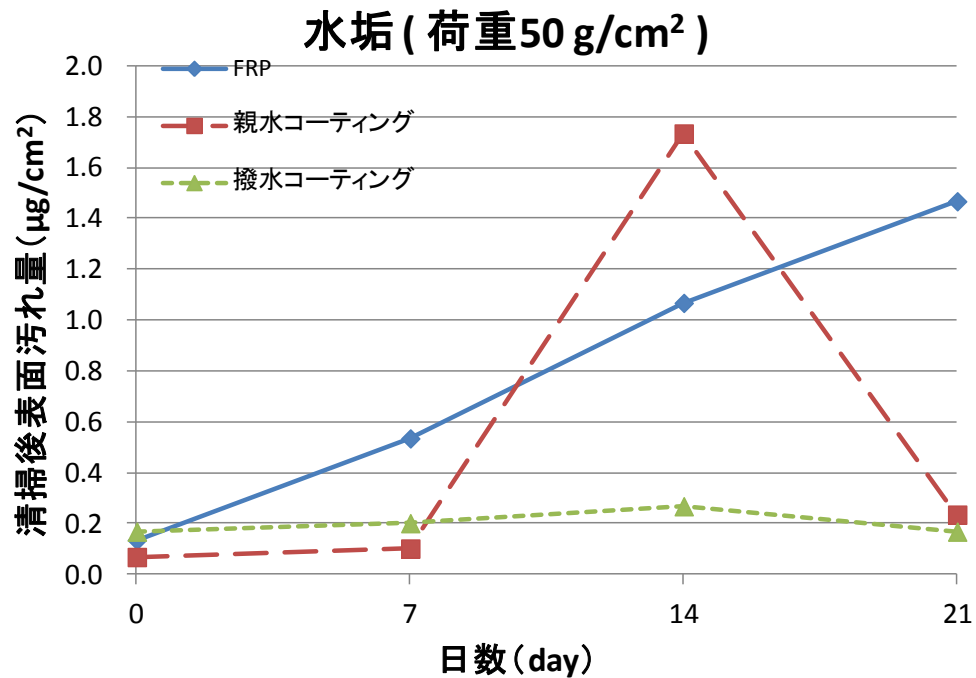


Fig. 5-9(c) 蓄積 7 日汚れに対する摺動試験後の残存水垢濃度 (荷重 50 g/cm²)

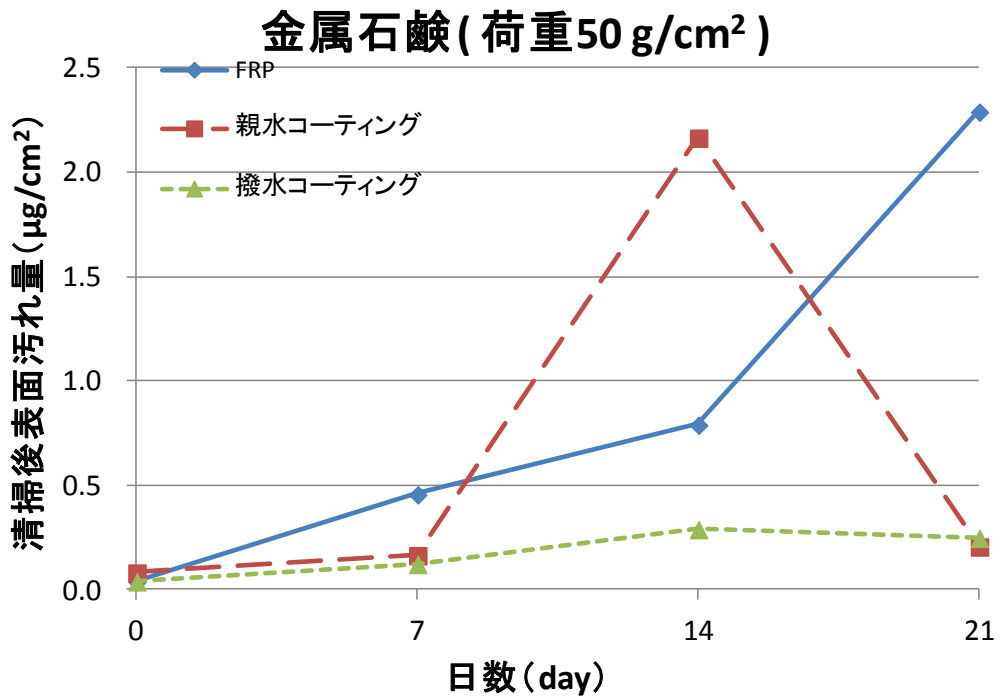


Fig. 5-9(d) 蓄積 7 日汚れに対する摺動試験後の残存金属石鹼濃度 (荷重 50 g/cm²)

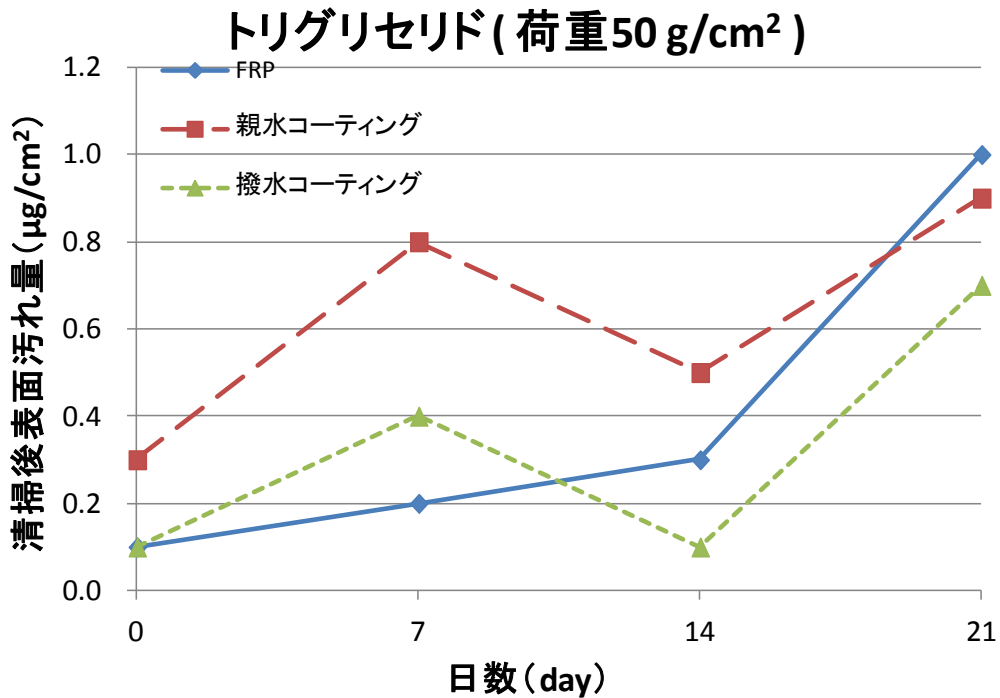


Fig. 5-9(e) 蓄積 7 日汚れに対する摺動試験後の残存トリグリセリド濃度 (荷重 50 g/cm²)

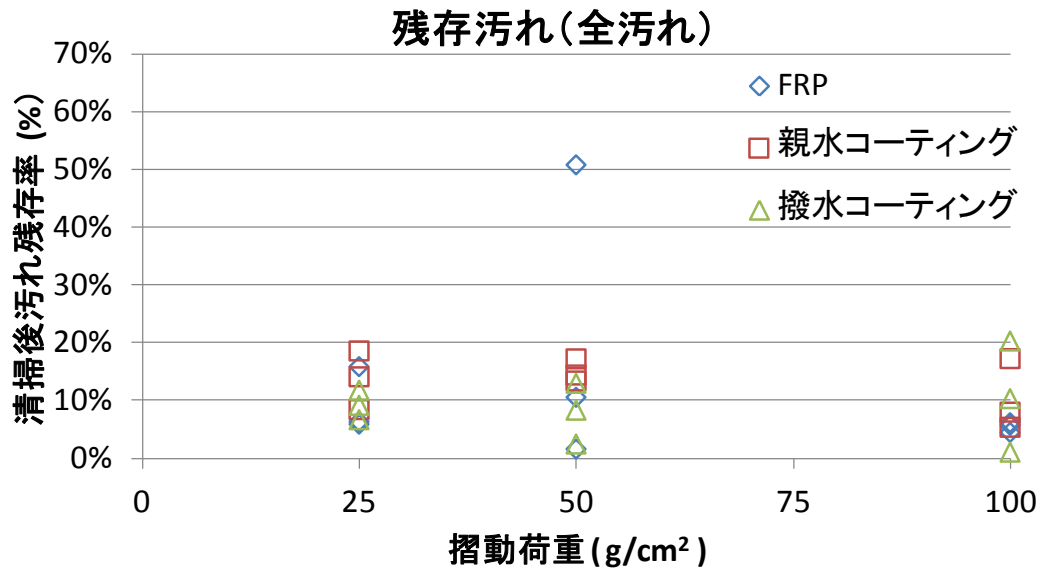


Fig. 5-10(a) 各表面における摺動荷重ごとの残存汚れ率 (全汚れ)

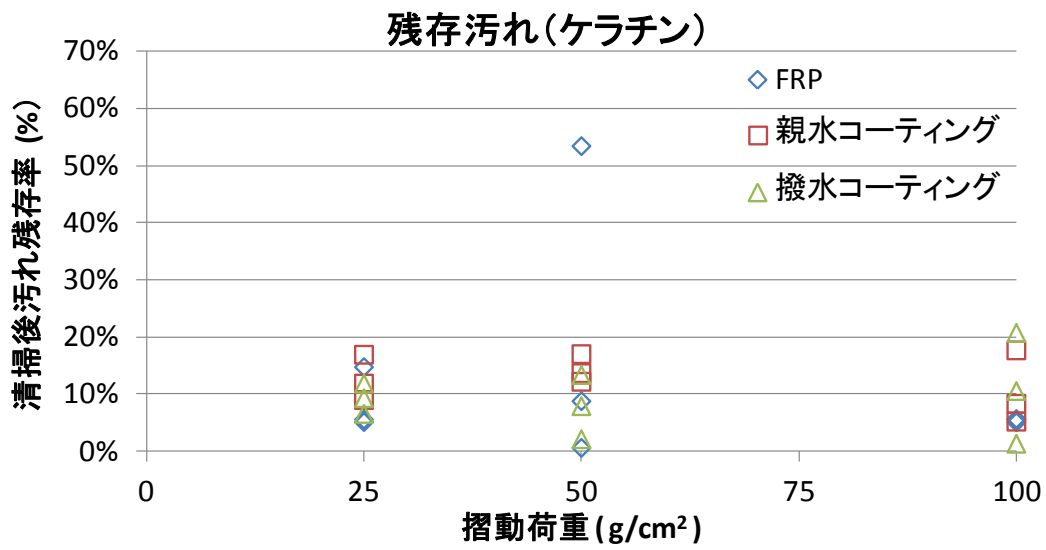


Fig. 5-10(b) 各表面における摺動荷重ごとの残存汚れ率 (ケラチン)

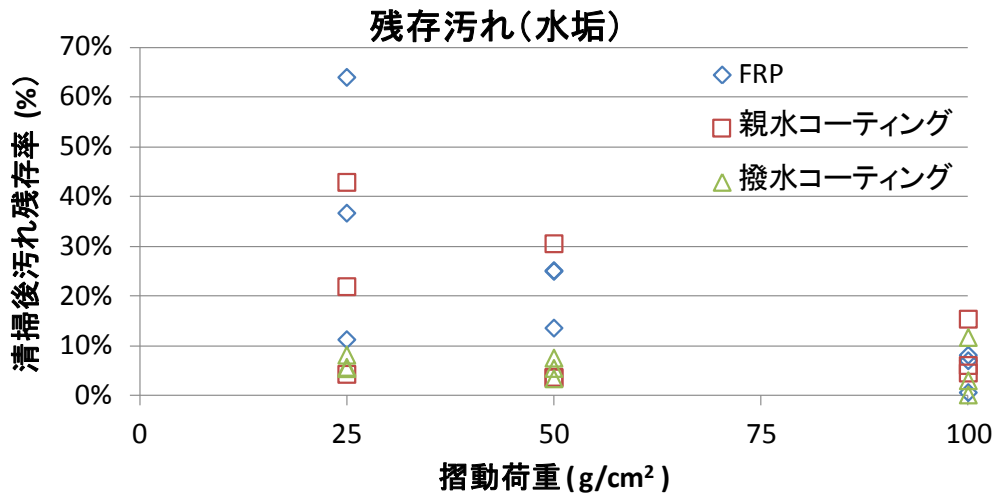


Fig. 5-10(c) 各表面における摺動荷重ごとの残存汚れ率 (水垢)

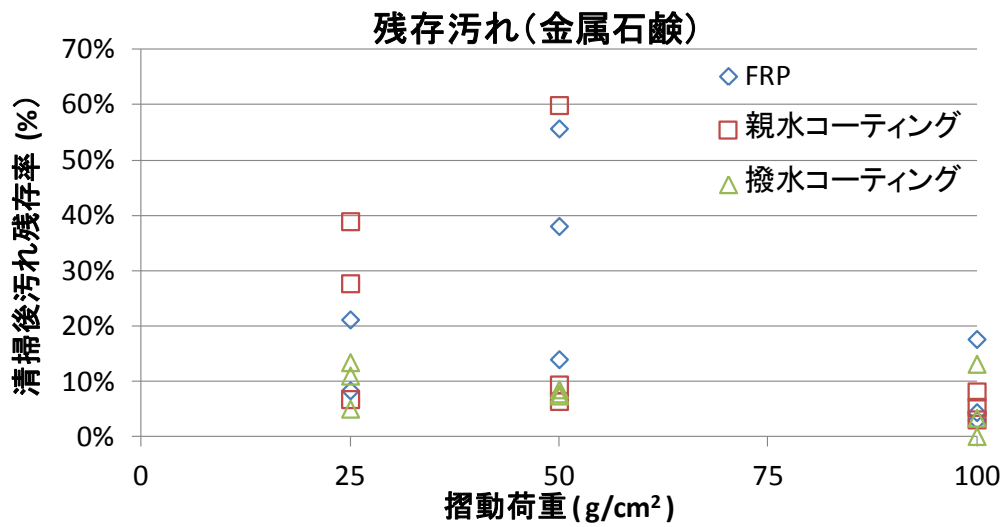


Fig. 5-10(d) 摺動荷重ごとの 21 日後残存金属石鹼濃度

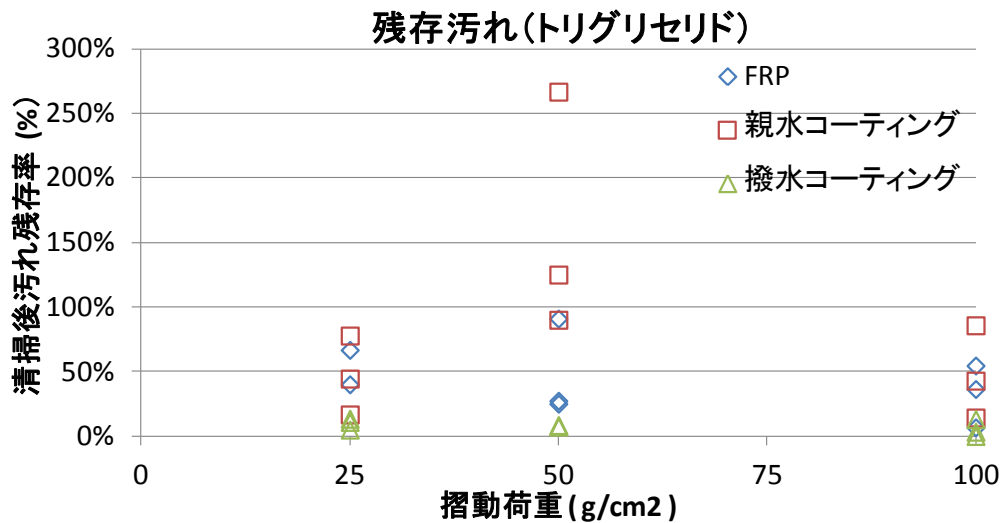


Fig. 5-10(e) 摺動荷重ごとの 21 日後残存トリグリセリド濃度

4-3 3ヶ月間汚れ堆積-除去繰り返し試験結果

Table 5-7、Fig. 5-11 に FRP、撥水コートサンプルに対して、14 日間汚れを堆積させた後に各拭き取り荷重で汚れ除去を行う堆積-除去試験を繰り返し最大 6 回 (3 ヶ月) 行った際の拭き取り後の汚れ濃度の推移を示す。

全汚れ及び主要な汚れであるケラチンタンパク濃度の推移をみると、FRP ピースは、汚れの堆積、除去を繰り返すにしたがって残存量が増加し、経時的な蓄積がみられた。84 日後では清掃後に全汚れ濃度が約 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ に達した。

一方で、撥水コートは除去後の汚れ濃度は 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下に抑制されていた。

水垢についても FRP ピースは経時的な蓄積がみられ 84 日後では、約 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ まで蓄積した一方で、撥水コートでは、1.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と 1/10 以下に抑制されていた。

金属石鹼については、FRP ピースは撥水コートに対して 5-10 倍蓄積量が多かったが、経時的な蓄積傾向は見られなかった。

トリグリセリドに関しては、FRP ピースと撥水コートで大きな違いは見られなかった。

Table 5-7 各材料表面における拭き取り荷重ごとの蓄積－拭取り 84 日間試験結果

サンプル種類	汚れ蓄積日数	荷重 (g/cm ²)	汚れ濃度(μg/cm ²)				合計
			ケラチン	水垢	金属石鹸	トリグリセリド	
FRP	0	50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FRP	14	50	8.06	0.72	1.84	0.43	11.0
FRP	28	50	20.6	2.72	5.33	0.75	29.4
FRP	42	50	19.7	3.94	3.58	0.75	28.0
FRP	56	50	24.2	4.84	3.23	0.32	32.6
FRP	70	50	39.4	9.00	1.70	0.65	50.8
FRP	84	50	66.3	17.2	3.27	0.86	87.6
FRP	0	25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FRP	14	25	31.4	2.08	4.17	0.65	38.3
FRP	28	25	57.3	5.84	4.70	0.97	68.9
FRP	42	25	83.3	6.56	4.84	0.97	95.7
撥水コート	0	50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
撥水コート	14	50	7.17	0.43	0.13	0.32	8.06
撥水コート	28	50	6.27	0.65	0.36	0.32	7.60
撥水コート	42	50	2.69	0.36	0.09	0.11	3.24
撥水コート	56	50	10.8	2.11	0.27	0.43	13.6
撥水コート	70	50	6.27	1.04	0.13	0.65	8.09
撥水コート	84	50	8.96	1.40	0.54	0.54	11.4
撥水コート	0	25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
撥水コート	14	25	7.17	0.43	0.13	0.32	8.06
撥水コート	28	25	6.27	0.65	0.36	0.32	7.60
撥水コート	42	25	2.69	0.36	0.09	0.11	3.24

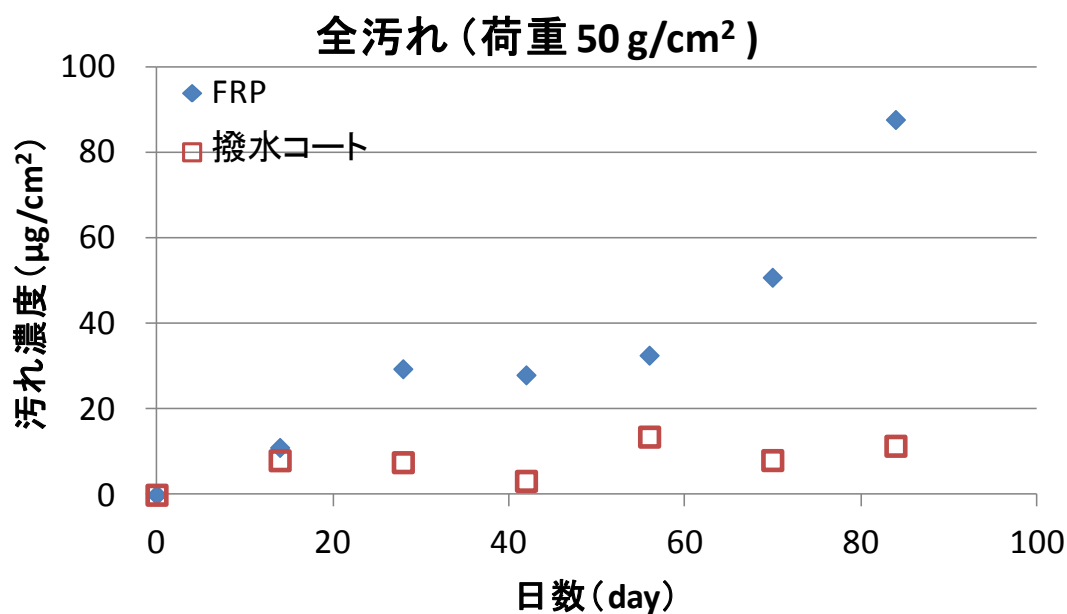


Fig. 5-11(a) 蓄積 14 日汚れに対する摺動試験後の残存汚れ濃度 (荷重 50 g/cm²)

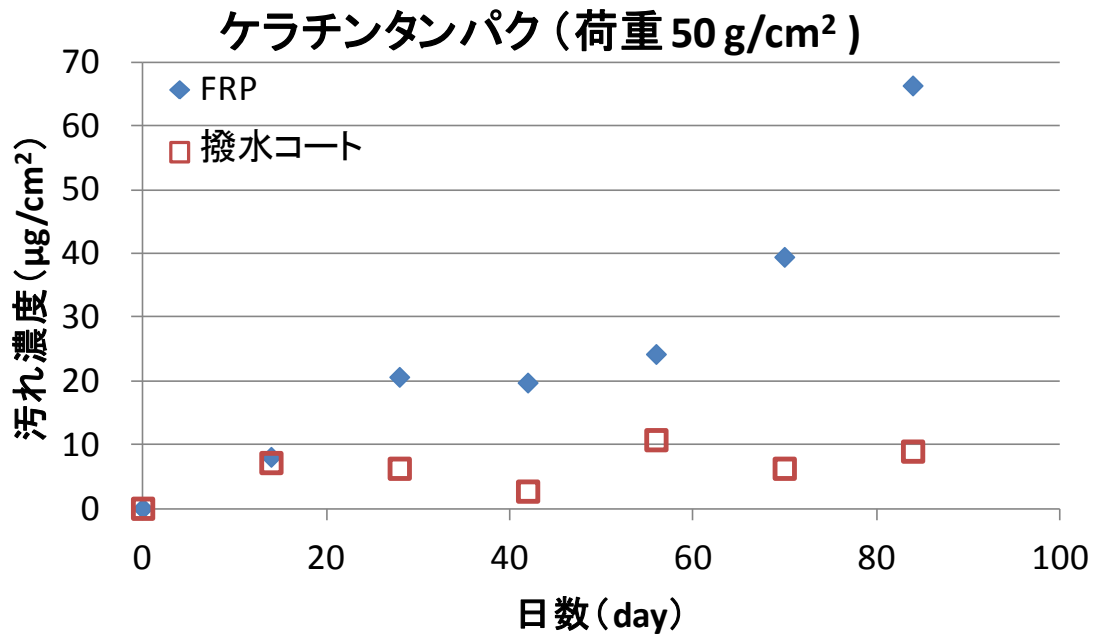


Fig. 5-11(b) 蓄積 14 日汚れに対する摺動試験後の残存ケラチン濃度 (荷重 50 g/cm²)

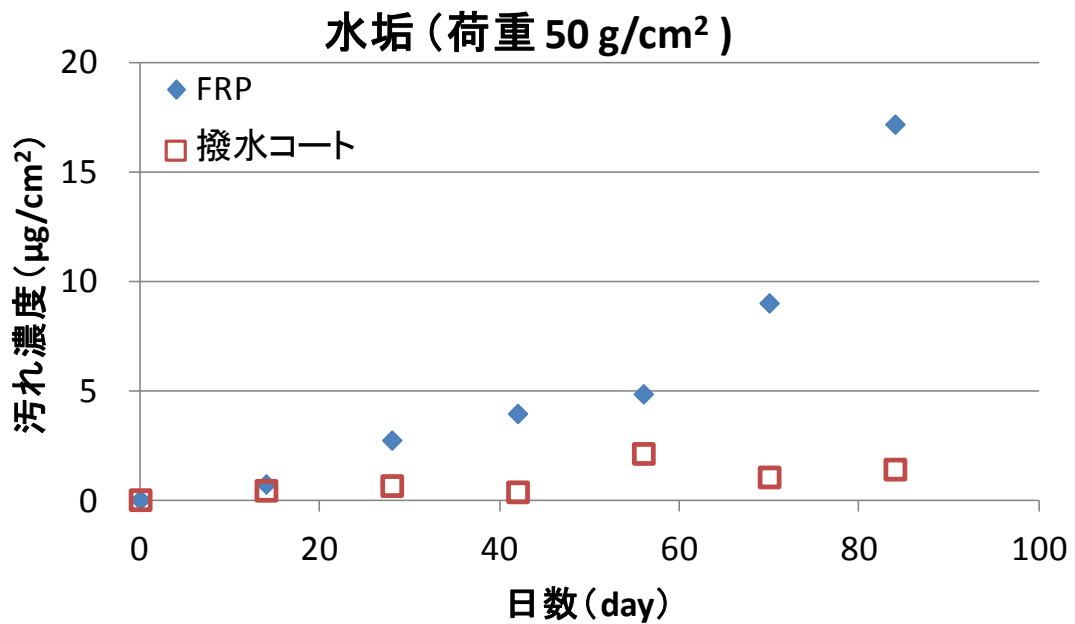


Fig. 5-11(c) 蓄積 14 日汚れに対する摺動試験後の残存水垢濃度 (荷重 50 g/cm²)

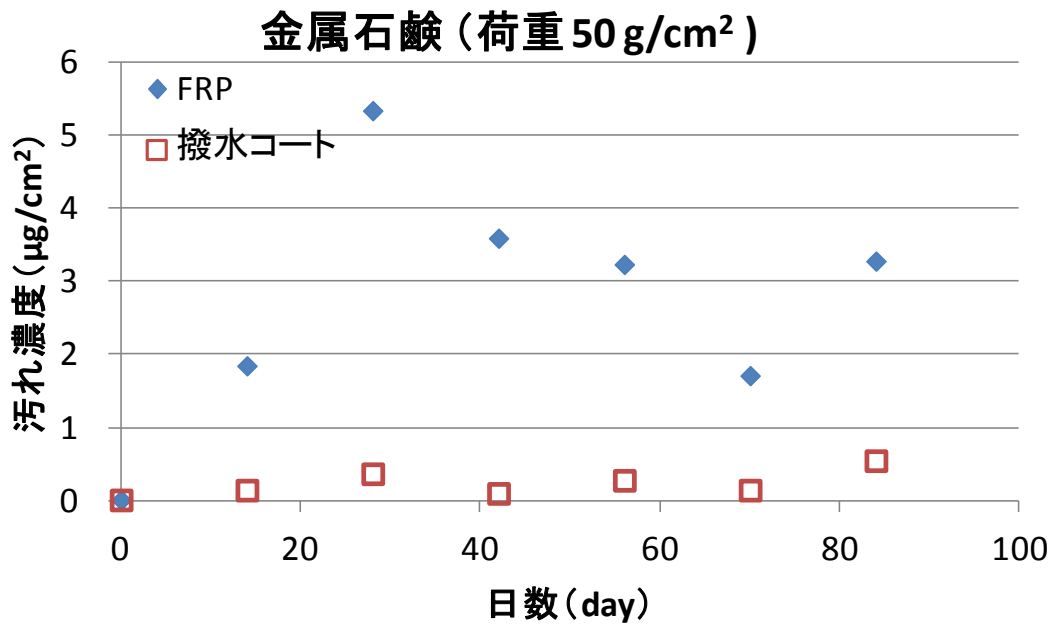


Fig. 5-11(d) 蓄積 14 日汚れに対する摺動試験後の残存金属石鹼濃度 (荷重 50 g/cm²)

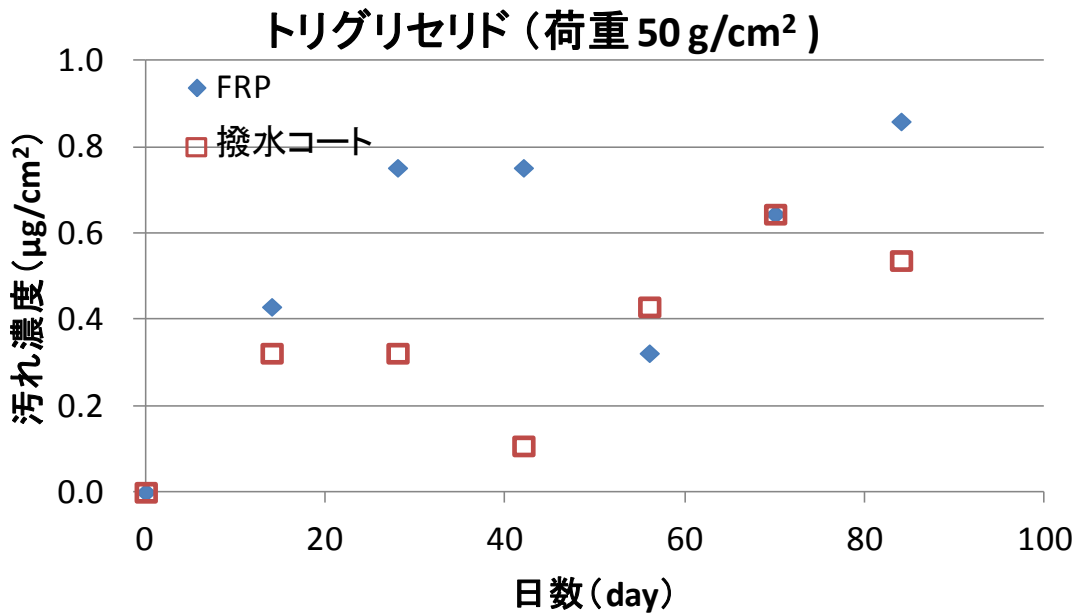


Fig. 5-11(e) 蓄積 14 日汚れに対する摺動試験後の残存トリグリセリド濃度 (荷重 50 g/cm²)

4-4 考察

3週間の汚れ堆積-除去繰り返し試験の結果について、ケラチンタンパク、トリグリセリドは汚れの堆積-拭取りにより汚れの蓄積量は増加傾向であるが、どの材料においても拭取り荷重による残存率が大きく変わらなかったことから、また、3-5でも議論したように、付着の起源は化学結合ではなく主に分散力（ファンデルワールス力）と弱い極性相互作用によるものと考えられるので汚れの付着力に対しては十分な拭き取り力を有していたものと考えられる。

一方で、3ヶ月間（84日）の汚れ堆積-除去繰り返し試験から、FRPピースは、汚れの堆積-除去の繰り返しが増えるにつれて汚れの蓄積が見られたことから、長期的な繰り返しに対して、蓄積量に対して拭取り量（拭取り荷重×回数）不足しているものと考えられる。

本研究では、拭取り回数を一定にしているため、拭取り回数を増加させることで総汚れ除去量を増加させることや、洗剤との併用により単位回数あたりの除去率を向上させることによりタンパク汚れ残存率を低下させることができると考えられる。

また、3週間試験と3ヶ月試験では、汚れの堆積期間がそれぞれ7日間、14日間と異なるため、清掃から清掃までの期間が長くなることによる影響も考えられる。

なお、Fig. 5-8(e)に示すように親水コートのトリグリセリドの残存率が100%を上回っている理由として、トリグリセリドはケラチンタンパクに対して表面濃度が1/100程度と低濃度のため、試験・分析バラツキの影響を大きく受けているものと思われる。トリグリセリドの他の荷重やその他の汚れ成分では、残存率が100%未満であることから、主に試験バラツキと考えられる。

一方で、水垢、金属石鹸は、FRPピースでは汚れの堆積-拭取りの繰り返しにより濃度が増加していることと、特に、水垢では拭取り荷重が低いほど残存率が高くなる傾向があることから、汚れの固着による影響が考えられる。

これは、材料表面と汚れ成分との間で化学結合が生じているものと考えられる。水まわりで使用されるFRPは一般に不飽和ポリエステル樹脂にガラス繊維や充填剤（炭酸カルシウム、シリカ等）で構成されているが¹⁴⁾、材料の表面に樹脂中の-OH基や-COOH基と水道水中のシリカ（溶存ケイ酸： $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ）との吸着や珪酸イオン（ $\text{Si}(\text{OH})_5^-$ ）との架橋反応が起こるものと考えられる。また、FRP中の充填剤成分であるシリカや炭酸カルシウムなどとの相互作用も考えられる。

金属石鹸に関しては、主に手洗いで使用する石鹸（ R-COO-Na^+ ）と水道水中のCaやMgイオンが錯体を形成することで析出するものであるが¹⁵⁾、石鹸水は弱アルカリ性であるためFRP表面のカルボキシル基も乖離（ COO^- ）している可能性があり、材料表面官能基との錯体形成が考えられる。

また、親水コートに関しては、5-3-5でも述べたように親水性が高い表面に水道水が濡れ広がるため、水垢も材料表面を覆うように形成する。膜状に形成された水垢に対しては、材料表面と汚れの接触点にスポンジなどの清掃道具が接触しにくく破壊応力の集中が発生しにくくなるものと考えられる。

また、本研究で用いた親水基はアニオン性のスルホン酸基であるため、水道水中の珪酸イオンとは静電的な反発が生じ、化学結合は生じにくいと考えられるため、水垢の残存量はFRPと比較して1/10程度になっているものと考えられる。

一方で、金属石鹼に関しては、水道水中のCa等のカチオン成分がスルホン酸基とイオン結合する可能性があるため、拭取り荷重が少ない場合に拭取りが十分ではなく一部残存したものと思われる。

撥水コートに関しては、ジメチルシロキサン鎖が表面に配置されているため水垢の主成分である珪酸イオンと界面で化学結合が発生しにくく、拭取り荷重による差が無いものと考えられる。また、石川らは、撥水性が高く付着エネルギーの低い表面では形成される水垢の空隙率が上昇し、拭取りにより容易に破壊が起こることを報告しており¹⁶⁾、低い荷重で水垢の破壊が起こる可能性が考えられる。

また、金属石鹼に関しても、ジメチルシロキサン鎖が表面に配置されていることで材料表面を介した錯体形成が起こる可能性がFRPや親水コートと比較して低くなっていることから蓄積が発生していないものと考えられる。

以上から、親水コートは、汚れの付着抑制の点では有効であるが、除去性に関しては、水垢や金属石鹼などの化学結合を伴う可能性のある汚れに関しては、拭取り力が低い場合は除去が不十分になる可能性がある。撥水コートに関しては、親水コートと比較すると付着抑制は劣るが、除去性に関しては、付着が主体のケラチンタンパク、界面での化学結合が示唆される水垢や金属石鹼の除去性も高いことから、材料表面の分散力を低下させ、さらに表面の化学結合サイトを低減させることは汚れの除去性の観点から有効な手段と考えられる。

5 まとめ

本章では、表面特性の異なる材料を用いて、洗面化粧台汚れの堆積-除去を繰り返し行う試験を行うことで表面特性の違いによる各汚れの蓄積、除去特性について議論し、以下の知見を得た。

- ・未加工のFRPピースに対して、親水、撥水コートを行ったサンプルは汚れの蓄積速度を低下させ、かつ、汚れを除去の除去率も向上した。
- ・材料表面ごとに汚れの蓄積特性を推定するシグモイドモデル ($r^2 > 0.8$) を各表面でそれぞれ構築した。

- ・材料特性と汚れ付着との関係を表面自由エネルギー、付着仕事を用いて解析し、汚れの主要成分であるタンパク汚れは、2段階の付着機構で汚れが蓄積することが示唆され、初期の付着機構は、材料表面の分散力とタンパク汚れとの付着仕事で説明することができた。
- ・汚れの除去性について、タンパク汚れは、材料表面、拭取り力を、変化させても汚れ残存率に大きな変化が無く長期蓄積性はないと考えられるが、水垢や金属石鹸は、材料表面と拭取り力により残存率が異なり、材料表面との化学結合が示唆され長期蓄積性が高いと考えられる。
- ・親水コートは、汚れの付着抑制の点では有効であるが、除去性に関しては、化学結合を伴う可能性があるため汚れ種により有効性が異なる。
- ・撥水コートは、親水コートと比較すると付着抑制は劣るが、除去性に関しては、付着が主体のケラチンタンパク、界面での化学結合が示唆される水垢や金属石鹸の除去性も高いことから、分散力を低下させ、表面の化学結合サイトを低減させることは汚れの除去性の観点から有効な手段と考えられる。

参考文献

- 1) 古賀遼、篠原賢次、森井勇次、親水性塗料組成物、親水性塗膜、水回り物品及び親水性塗膜の製造方法、特許第 6075718 号、2014.
- 2) 古賀遼、大野麻理子、亀重裕由、坂口彰敏、井田慎一郎、樹脂成形体、特許第 5791020 号、2013.
- 3) Rong Wang, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima, Makota Chikuni, Eiichi Kojima, Atsushi Kitamura, Mitsuhide Shimohigoshi and Toshiya Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature* 388, 431-432, 31 July 1997.
- 4) 橋本和仁、渡部俊也、光照射による酸化チタン Table 面の超親水性変換、*Table 面科学* Vol. 20, No. 2, pp.85-93, 1999.
- 5) 磯良行、佐賀真理子、黄健、松野伸介、傾斜板上での液膜流と液柱流の遷移挙動：混相流、*Vol. 28, No. 1, pp. 39-46, 2014.*
- 6) 加藤健司、山下達也、磯良行、佐賀真理子、脇本辰郎、落下液膜流れのドライアウト発生・消滅に関する研究：第 63 回理論応用物理学会講演会要旨集、2014.
- 7) 山田雅之：変量効果を含むシグモイド型用量反応曲線における EC₅₀ の推定、*日薬理誌*, 133, p. 319-324, 2009.
- 8) J. R. Dann: *J. Collid. Interface. Sci.*, Vol. 32, No. 1, pp. 302, 1970.
- 9) Paul, L.; *J. Collid. Interface Sci.*, Vol. 84, No. 2, pp. 546-549, 1981.
- 10) Y. Ikada, M. Suzuki and Y. Tamada: "Polymers as Biomaterials", ed. By S. W. Shalaby, A. S. Hoffman, B. D. Ratner, T. A. Horbett (Plenum, New York), pp. 135,

1984.

- 1 1) 筏義人：表面科学, Vol. 20, No. 9, pp. 584-591, 1999.
- 1 2) 西川武, 石黒文康, 天野良三：水垢による陶器汚れのメカニズム, 材料と環境, Vol. 48, No. 7, pp. 451-453, 1999.
- 1 3) 福崎知司, 浦野博水, 高橋和宏, 竹原淳彦, 山田貞子：固液界面における牛血清アルブミンの吸着形態と洗浄性, 岡山県工業技術センター報告, 33, pp. 1-6, 2007.
- 1 4) 岩見智司：副資材－Ⅱ.添加剤, 日本複合材料学会誌, 17, 1, pp. 3-14, 1991.
- 1 5) 田中丈三, 小林伸子, 戸張真臣, 永山升三：洗浄・すすぎ行程における繊維への石けんの付着挙動に関する研究, 繊維製品消費科学, Vol. 25, No. 2, 1984.
- 1 6) 石川綾子, 中目万里, 松本勘, 光橋義陽：水道水中に含まれる無機物によるシリカ汚れの多孔質構造, 第 95 回日本化学会講演予稿集, 2, pp. 527, 2015.

第 6 章

総括

1. 本論文の総括

浴室や洗面化粧台、トイレ、キッチンなどの水回りと呼ばれる住宅設備には、ヒトの入浴や排泄行為に伴い残留する成分（以下汚れ）と水を栄養として、材料表面に細菌や真菌などの微生物が増殖することがある。

日本は元来多湿であることと、近年の浴室は、ユニット化が進み高湿度環境が維持されやすい環境にあること、また、ユニットの構成材料として樹脂材料を活用していることから、疎水性の皮脂汚れ等の栄養が付着しやすく、室内環境において特に微生物が増殖しやすい環境にあると考えられる。

そこで、本研究では水回り住宅設備を対象に真菌と栄養となる汚れの関係性と、汚れの材料表面への付着機構を明らかにすることで、微生物の栄養となる汚れの材料表面への付着抑制、除去効率の向上を検討していくことを目的とした。

第 1 章では、国内の浴室の動向について概説した上で、室内環境における真菌の存在状態や与える影響、対策技術に関して既往研究をレビューした。

浴室内の真菌に関する実態調査に関しては、十分な既往研究がある一方で、実際の資化性を左右する実環境中の汚れの存在量に関する情報はほとんど存在しないことが分かった。

さらに、真菌の増殖抑制に関する対策技術については、乾燥、清掃については浴室をはじめとした具体的な水まわり環境に即した既往研究があるが、水まわりの材料表面に着目した汚れの除去性に関し知見は非常に少ないのが現状であることが明確になった。

第 2 章では、本研究で用いる分析装置及び評価装置の原理、用途について概説した。水まわりの汚れと材料との関係を明らかにするためには、物質の量的な変化を捉える場合や外観の変化、濡れ性の変化などを総合的に評価、分析することが重要であるため当該分野で使用される計測技術について整理した。

第 3 章では、現在国内で一般的な浴室であるユニットバスにおいて、部位ごとの汚染実態を定量的に明らかにし、汚れ成分の量、構成と真菌量についての相関を明らかにすることを目的としている。加えて、浴室内で一般的な真菌である *Cladosporium* に対して実際の汚れ濃度レベルでの資化性を検討した。

汚れの表面濃度範囲は $57\text{-}790\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。また、天井が最も汚れ濃度が低く、排水口壁部が最も高かった。汚れ濃度に対する構成比は、ケラチンタンパクが最も高く (50%)、トリグリセリド (24%)、脂肪酸 Na (15%) の 3 成分で約 90% を占めた。真菌濃度とケラチンタンパク、トリグリセリド濃度との間で有意な正の相関を示した。資化性試験の結果から、*Cladosporium* は、ケラチンタンパクに加えて皮脂成分 (トリグリセリド) が存在した際に菌糸体の増殖が顕著であった。

以上の結果から、本研究では、浴室 (ユニットバス) を対象に部位ごとの汚染実態を定量的に明らかにした。また、汚れ成分の量、構成と真菌量についての相関から、浴室の部位ごとで各汚れの

動態が異なる可能性を示した。

さらに、*in vitro* での資化性試験から *Cladosporium* の増殖に、浴室内で発生するケラチンタンパクと皮脂(トリグリセリド)が重要であることを示し、実環境中の濃度で十分増殖可能であることを初めて示すことができた。

第4章では、樹脂製 (FRP) の洗面化粧台ボウルを用いて汚れの蓄積性の検討を行った。

本章では、ヒトの身体の洗浄行為がなされる空間における汚れの蓄積性を把握するために、汚染部位が限定されると考えられる洗面化粧台が、一般的なモデルとして適用可能かを見極めた。

また、汚れの蓄積度合いと外観変化には一定の関係があると考えられることから、汚れの蓄積とそれが外観変化へ及ぼす影響を明らかにし汚れ濃度の推定を行った。

家庭で使用されていた洗面化粧台の汚れの構成比を確認した。主成分は浴室同様にケラチンタンパクであったが、汚れ濃度は $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度であり浴室と比較すると低い濃度であった。また、主要な汚れ部位は、ヒトが手洗いや洗顔を行うボウル部であった。

以上から濃度レベルに違いはあるが、汚れの構成比は浴室と同等であったため洗面化粧台を用いて汚れの蓄積性の把握を行った。

また、家庭で使用された洗面ボウル製品とモデル試験を比較すると、洗面化粧台でなされる行為の回数を考慮することで、説明可能な濃度レベルの結果が得られたことから、実際の汚れの蓄積性を評価可能な試験を構築した。

モデル試験による14日間の汚れ濃度の経時変化をみると14日後の底部、立面部、カウンター部でそれぞれ $128 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $28.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $1.31 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ となり、底部の汚れ濃度は、立面部の約5倍、カウンター部の約100倍の濃度であった。

汚れの経時的な増加に伴い光沢度は経時的な低減がみられ、有意な負の相関を示すことから両因子には因果関係があると考えられることから光沢度から汚れ濃度を推定する回帰モデルを構築した。

また、洗面化粧台で手洗いを行った後の部位ごとの残水率と汚れ濃度の関係から、残水率と汚れ濃度には強い正の相関関係があり、残水率の低減は汚れの蓄積に有効な可能性が示唆された。

第5章では、表面特性の異なる材料を用いて、洗面化粧台汚れの堆積-除去を繰り返し行う試験を行うことで材料表面特性と各汚れの蓄積、除去特性についての関係を導き、水まわりの汚れ除去性に有効な材料表面を提案した。

1週間汚れを蓄積-除去を3回(3週間分)繰り返した汚れ蓄積除去試験の結果から、未加工のFRPピースに対して、親水、撥水コートを行ったサンプルは汚れの蓄積速度を低下させ、かつ、汚れを除去の除去率も向上した。

材料表面ごとに汚れの蓄積特性を推定するシグモイドモデル ($r^2 > 0.8$) を各表面でそれぞれ構築した。

また、材料特性と汚れ付着との関係を表面自由エネルギー、付着仕事を用いて解析し、汚れの主要成分であるタンパク汚れは、2段階の付着機構で汚れが蓄積することが示唆され、初期の付着機構は、材料表面の分散力とタンパク汚れとの付着仕事で説明することができた。

汚れの除去性について、タンパク汚れは、材料表面、拭取り力を、変化させても汚れ残存率に大きな変化が無く長期蓄積性はないことが示唆されたが、水垢や金属石鹸は、材料表面と拭取り力により残存率が異なり、材料表面との化学結合が示唆され長期蓄積性が高いことが示唆された。親水コートは、汚れの付着抑制の点では有効であるが、除去性に関しては、化学結合を伴う可能性があるため汚れ種により有効性が異なる。

一方で、撥水コートは、親水コートと比較すると付着抑制は劣るが、除去性に関しては、付着が主体のケラチンタンパク、界面での化学結合が示唆される水垢や金属石鹸の除去性も高いことから、分散力を低下させ、表面の化学結合サイトを低減させることは汚れの除去性の観点から有効な手段と考えられる。

以上から、本研究では、水まわりの代表的な真菌である *Cladosporium* の増殖に関して、浴室内で発生するケラチンタンパクと皮脂(トリグリセリド)が重要であることを示し、実環境中の濃度で十分増殖可能であることを初めて示すことができた。

また、ケラチンタンパクが付着する環境における汚れ蓄積、除去モデル試験を構築し、行為による汚れの経時的な蓄積を実測し、濡れ性が異なる材料表面ごとに予測モデルを構築することで、水まわりにおける材料表面特性と汚れの蓄積及び除去特性との因果関係を明らかにし、汚れの蓄積抑制及び除去特性を向上させる材料表面特性を提案することができた。

2. 今後の課題

本研究で、汚れ濃度の推定手法として光沢度を採用したが、汚れ因子間の光沢度に与える影響が未解明であることから複数種の汚れが混在する環境に適用するには課題がある。

また、汚れ蓄積試験に関しては、本研究では実際に人が行為をすることで汚れを生成したため人手がかかる試験になっている。汚れの構成比、量を踏まえ、試薬ベースでのラボ試験に発展させることで試験の効率化、再現性が向上すると思われる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、益永茂樹教授には、博士前期課程からご指導を頂き、また、先生最後の課程博士として手間のかかる社会人を受け入れてくださり深謝致します。中井里史教授には、博士前期課程からご指導を頂き、当時から変わらず的確なご助言を多数頂戴しました。また、竹田宜人准教授には、博士後期課程からご指導を頂き、組織人としての立場からも貴重なご意見を頂きました。ここに感謝致します。

また、学位審査を快諾頂いた大矢勝教授、小林剛准教授にも心より感謝し、深く御礼申し上げます。

徳村雅弘博士には研究内容に関するアドバイスにとどまらず論文の投稿に際しても多大なご協力を頂きました。また、益永研究室の関根真様、中道しほり様、西村悠様には再三に渡りゼミの日程を調整頂き大変ご迷惑をおかけしました。MNT 研究室の皆様も暖かく迎え入れて頂きまして厚く御礼申し上げます。

TOTO 株式会社総合研究所の常田昌広様、横山純子様には、業務と平行しての学位取得にご理解頂きました。また、横山様には微生物の見地からご助言を頂きました。山本政宏博士には、社会人博士の先輩として様々な相談に乗って頂きました。また、井田慎一郎博士、勝山陽介様、高岡泰之様、吉岡恭平様、菊池亮太様、高橋英希様、山田陽子様、児玉佑希子様の協力がなければ本研究を遂行することはできませんでした。関係する全ての社員の皆様に深く感謝し御礼を申し上げます。

最後に、社会人博士として学ぶことに背中を押してくれて最後まで応援してくれた妻の眞伊と娘の和に心から感謝します。

2018年3月

古賀 遼