

【研究報告】

洗濯性能向上のためのオゾンガス利用

広直樹, 廣瀬潤, 小柳清夏, 中室克彦

日本医療・環境オゾン研究会会報, Vol.13, No.2, 33-38. (2006)

洗濯性能向上のためのオゾンガス利用

三洋電機(株)HAカンパニー 広 直樹、廣瀬 潤、小柳清夏

摂南大学薬学部 中室克彦

要旨 環境保全の観点から、電機洗濯機の洗剤量と使用水量の削減を目的とし、洗濯前に低濃度オゾンガスにより、汚れ成分である不溶性の不飽和化合物をオゾン酸化させることで、洗剤の界面化学作用の力を借りずに、洗浄性能を向上させる方式を試みた。標品の不飽和化合物とそのオゾン反応生成物を用い、それらの洗浄率比較およびオゾン反応生成物のNMR解析を行った。その結果、オゾン酸化によって親水性基であるアルデヒド基やカルボキシル基の生成を認め、オゾニド生成反応が洗浄効果を高めることを明らかにした。また、この洗浄方式を採用したドラム式洗濯乾燥機を用いたオレイン酸、キャロットジュースなどの実汚れの洗浄評価によって、その有効性を実証した。

キーワード：洗濯性能、オゾンガス、オゾニド、NMRスペクトル

1. 緒言

一般に洗濯される肌着類の汚れの約70%は人体から分泌する皮脂であるといわれている^{1,2)}。また、衣類や皮膚の常在菌による皮脂の分解産物が着用した肌着の臭いの一因であり、これらの除去が洗濯の重要な目的の一つとなっている。水に難溶性の皮脂汚れを取り除くためには洗濯機の機械力を補う洗剤の界面活性作用を借りる必要がある。洗剤を用いた洗濯においても十分に除去できない皮脂汚れの成分が蓄積すると黄変、黒ずみ、臭いの原因となる。特に皮脂汚れ成分としてのトリオレインは洗剤によっても除去が困難で蓄積が大きいといわれている^{3,4)}。また、人参やトマトの赤色色素や食品色素のカロテノイドは脂溶性であり⁵⁾、水に不溶なため、水のみでの洗浄では除去が困難である。

我々は、すでにこれら衣類の臭いや常在菌の除去対策として、オゾンガスによる消臭・除菌機能を備えたドラム式洗濯乾燥機の開発を行った。洗浄水としてオゾン水を用いる方法もあるが⁶⁾、洗剤成分のアルカリ剤によるpH上昇のためオゾン溶解度が低下すること⁷⁾や、蛍光増白剤⁸⁾などとの反応によりオゾンが消失するため、有効に作用しない。したがって、本洗濯機の消臭・除菌方式としては、オゾンガスを洗濯前や洗濯後に投入し、消臭・除菌を行っている。さらに、我々はオゾンの不飽和結合部(特に-C=C-結合)へのオゾンの選択的な反応特性に着目し⁹⁾、洗濯前に低濃度オゾンガスにより、トリオレインなどの洗浄困難な汚れ成分の不飽和結合をオゾン酸化することで、その後の洗浄水による加水分解を促進し、洗浄性能を向上させることを目的として本研究を実施した。

一般消費者向けの実用化をするには、オゾンガスの安全利用の観点から低濃度オゾンガスを用いた場合でも有効に作用することが重要となる¹⁰⁾。すなわち、低濃度オゾンガスで、オゾン酸化が効率よく進行する必要がある。本研究においては、実際の汚れを想定して、皮脂成分の一つであるトリオレイン、オレイン酸、および、人参やトマトの赤色色素や食品色素のカロテノイドの汚れが、低濃度オゾンガス洗浄においても有効であるか否かを、洗浄試験により評価するとともに洗浄反応機構を解明する目的で不飽和化合物の親水性化に関してNMR解析を行った。さらに、本洗浄方式を採用したドラム式洗濯乾燥機によるオレイン酸、キャロットジュースなどの実汚れの洗浄評価についても報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

1) オゾニド化合物の調製

洗气瓶250mLにオレイン酸あるいはトリオレイン100 mLを入れ、オゾン濃度を20 mg/L、酸素流量 0.5 L/minの一定条件で35時間通気しオゾン処理し、オゾニド化合物であるオレイン酸オゾニドおよびトリオレイントリオゾニドを調製した。

2) 試験溶液の調製

トリオレイン、オレイン酸、オレイン酸オゾニドおよびトリオレイントリオゾニド50mgをアセトンに溶かして0.5 mLの溶液としたものを用いた。また、ドラム式洗濯乾燥機による洗浄試験には、オレイン酸(和光純薬1級)30 mgをクロロホルムに溶かして0.3 mLの溶液としたものを用いた。液体洗剤には界面活性剤(ポ

リオキシアルキレンアルキルエーテルを41%含有し、その他に分散剤、安定化剤、アルカリ剤、酵素を含む(A社製)を用いた。また、ドラム式洗濯乾燥機による実汚れ試験のキャロットジュースは、くらしモア(日本流通産業製)を用いた。

3) 機器

(1)ターゴトメーター(攪拌式洗浄力試験機)：三島製作所製、攪拌速度 50 rpm、水量1.5Lのもの。

(2)ドラム式洗濯乾燥機：三洋電機社製 型番AWD-AQ1、ドラム容積 60 Lのもの。

本ドラム式洗濯乾燥機の洗浄試験コースの仕様を表1に示す。エアウォッシュコースは、水を使わずにオゾンガスにより、衣類や小物の消臭・除菌を行う運転であり、洗剤ゼロコースは、洗濯前と加熱洗い時に、オゾンガスを導入している。なお、洗剤ゼロコースと標準コースは、比較試験のため、ともに洗い時間を22分とした。

表1 洗浄試験コースの仕様

コース	用途	時間(分)			全オゾン量 (mg)
		洗濯前オゾン	洗濯	洗濯後オゾン	
標準	ふだんの汚れ	—	59 ^{*1)}	—	0
洗剤ゼロ	着たから洗う軽い汚れ	15	73 ^{*2)} 加熱中オゾン	—	10.0
除菌プラス	衣類の雑菌を除菌	—	—	12	6.0
エアウォッシュ	水を使わずに衣類の除菌・消臭	30	—	—	6.0

*1) 水洗い(22分)→脱水・すすぎ工程(37分)

*2) 水洗い(8分)→加熱水抜き(14分)→加熱洗い(14分)→脱水・すすぎ工程(37分)

2. 2 ターゴトメーターによる洗浄試験

木綿製の原白布を5cm×5cm(5枚)に切断し、これにアセトンで希釈した試験溶液0.1mLをそれぞれ1枚づつに塗布し、自然乾燥させ、アセトンを完全に気化させたものを汚染布とした。また、この汚染布をターゴトメーターを用いて10分間洗浄し、これを洗浄済み汚染布とした。

次いで、洗浄済み汚染布5枚を用い、アセトン110mLで4時間ソックスレー抽出を行った。その後、抽出液の溶媒を12時間かけて自然蒸発させ、さらに、デシケーター内に1時間静置して乾固した後、質量を測定し、抽出された残油脂付着量とした。また(1)式を用いて洗浄率を算出した。洗浄率は、汚染布5枚、試験回数4回の平均値で示した。

$$\text{洗浄率(\%)} = \frac{(\text{洗浄前の汚染布の油脂付着量} - \text{洗浄後の汚染布の油脂付着量})}{(\text{洗浄前の汚染布の油脂付着量})} \times 100 \quad (1)$$

2. 3 ドラム式洗濯乾燥機による実汚れの洗浄実験

洗浄試験は、表1に示す洗浄試験コースのうちのエアウォッシュコースに従い、オゾンガスによる消臭・除菌機能を備えたドラム式洗濯乾燥機を用いて、オレイン酸、および、キャロットジュースの汚れに対する洗浄評価を行った。

2.3.1 オレイン酸の洗浄

木綿製の原白布を5cm×5cm(250mg/枚)にオレイン酸の試験溶液0.1mLを塗布し、自然乾燥し、オレイン酸40mg/g-繊維になるように蒸発乾固させた。これを汚染布とし、ドラム式洗濯乾燥機のエアウォッシュコースによるオゾンガス投入を行った。次に、オゾン洗浄済み汚染布3枚(250mg×3枚)を用い、その残油脂成分をクロロホルム10mLで攪拌抽出し、その抽出液1μLをHPLC分析(島津製作所社製 CLASS-VP カラム; Wako Navi C18-5)を行った。さらに、分析結果より、1g繊維当たりの残油脂成分を算出した。

2.3.2 キャロットジュースの洗浄

木綿製の原白布を5cm×5cm(5枚)に切断し、これをキャロットジュースに浸した後、自然乾燥させ、汚染布を作成した。次に、汚染布をJIS試験布に縫いつけ、ドラム式洗濯乾燥機を用いて洗浄を行った。

ここで、汚染布の両面を色差計(ミノルタ製 CR-300)により測定、原白布との平均色差を算出し、(2)式を

用いて、洗浄前後の原白布との色差の差により、洗浄率を算出した¹¹⁾。

$$\text{洗浄率 (\%)} = \frac{(\text{洗浄前の原白布との色差} - \text{洗浄後の原白布との色差})}{(\text{洗浄前の原白布との色差})} \times 100 \quad (2)$$

2. 4 β-カロテンのNMR分析

β-カロテン50 mgをアセトン100mLに懸濁し、ろ過後、ろ液100 mLを洗気びんに入れ、オゾン20 mg/Lの条件で2分間、溶液が無色透明になるまで通気した。このオゾン処理溶液を蒸発乾固させた。アセトンに含有する水を含む残渣を真空下約2時間、冷却遠心濃縮し、水分、アセトンを揮散させた。この濃縮乾固したものをNMR分析試料とした。

3. 結果および考察

3. 1 ターゴトメーターによる洗浄試験

図1にオレイン酸とトリオレインおよび、それらのオゾン反応化生成物による汚染布を用いた時の洗浄温度20℃、40℃における洗浄率の比較を示す。図1の結果より、皮脂成分としてのトリオレインは洗浄率が最も低いが、オゾン酸化すると、洗浄率が10.9%から26.8%に上昇した。また、40℃に加温することにより、オレイン酸およびトリオレインのオゾン反応生成物の洗浄率は、さらに67.8%と37.4%に上昇した。この事実は、洗浄困難な汚れの代表であるトリオレインがオゾニド化することにより洗浄されやすくなったことを示している。

次に、洗浄温度20℃、液体洗剤1.0 mL/1.5L添加時の洗浄試験を行った。トリオレインとオゾン化トリオレインの洗浄率の比較を図2に示す。図2に示すように、オゾン化トリオレインは洗剤添加により、トリオレインと比較して洗浄率が15.2%から43.9%に上昇した。この事実は、トリオレインがオゾニド化されることにより洗濯助剤によって脂肪酸に加水分解されやすくなるため、洗浄効果がさらに高まったことが考えられる。以上、洗浄困難な洗濯の皮脂汚れの一つである、オレイン酸やトリオレインは、オゾン酸化されることで洗浄されやすくなることが示された。

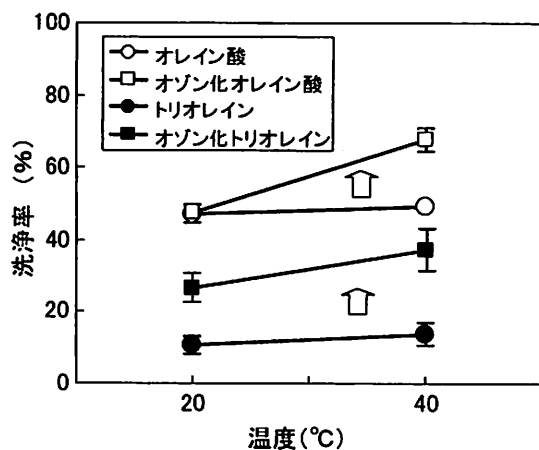


図1 オレイン酸とトリオレインおよびこれらのオゾン化生成物の洗浄率の比較

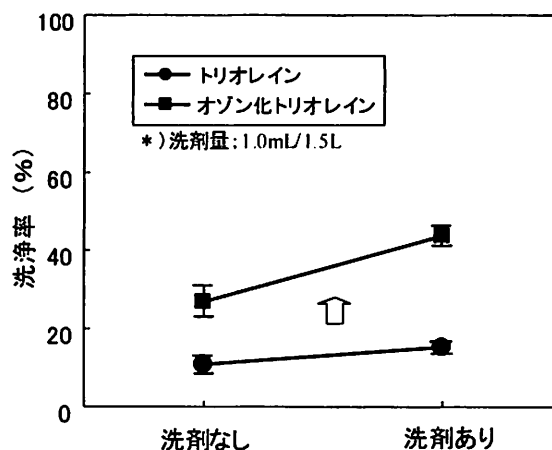


図2 トリオレインとこのオゾン化生成物の洗浄率の比較 (洗剤添加量; 1.0 mL/1.5 L)

3. 2 NMRによる洗浄反応機構の解析

3.2.1 オレイン酸およびトリオレインのオゾン処理による構造変化の解析

オレイン酸およびトリオレインのオゾン処理による分子構造の変化について、¹³C-NMRスペクトル解析から検討した(図3および図4)。

オレイン酸およびトリオレインの¹³C-NMRスペクトルでは-C=C-のシグナルが検出されるが、これらをオゾン処理すると-C=C-のシグナルが減衰・消失し、これに代わって、オゾニド環の炭素シグナルの出現が確認された。この事実は、すでに、生成したオレイン酸オゾニドはただちに分解しない安定な物質であることが中室らの研究¹²⁾によって報告されていることから、オゾンガスによる酸化開裂の前に、まず、オゾニド生成反応が選択的に進行することを示唆している。

3.2.2 オゾニド化合物の加水分解による洗浄反応機構の解析

オゾニド化合物の加水分解生成物と水への溶解特性の解析を行うため、3.2.1項のオゾン化オレイン酸について、重水 (D_2O) を溶媒として用いた時の重水抽出物について ^{13}C -NMRスペクトル解析を行った結果を図5に示す。オゾニド化合物の加水分解物の重水抽出物について ^{13}C -NMRスペクトル解析を行った結果、アルデ

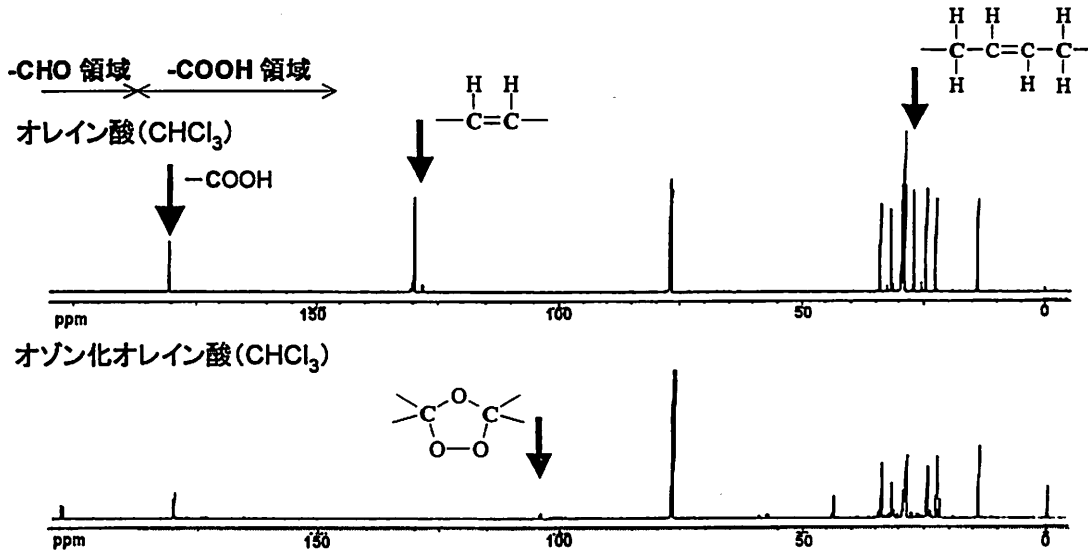


図3 オレイン酸およびオゾン化オレイン酸の ^{13}C -NMRスペクトル

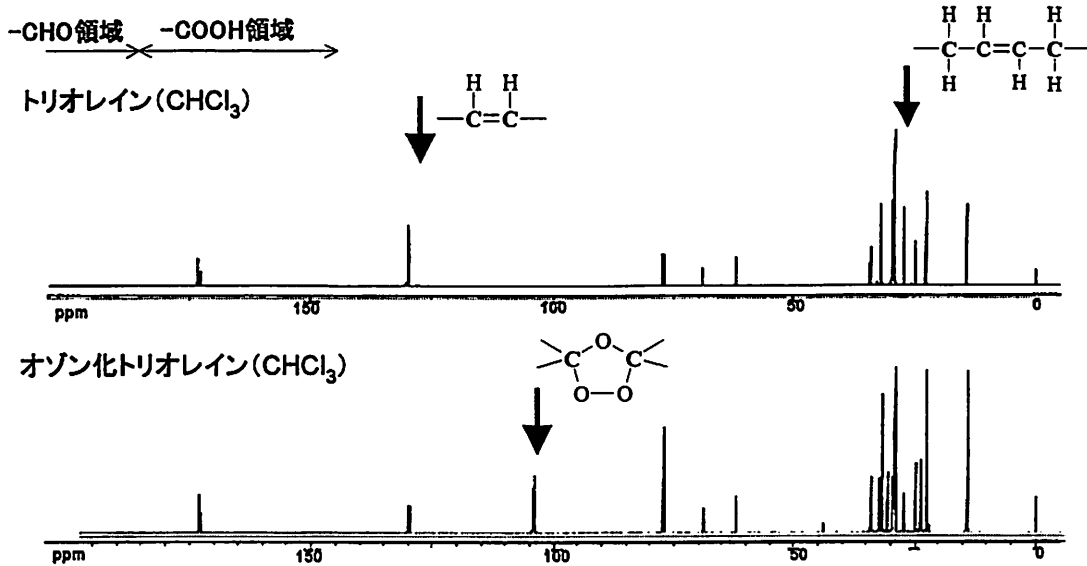


図4 トリオレインおよびオゾン化トリオレインの ^{13}C -NMRスペクトル

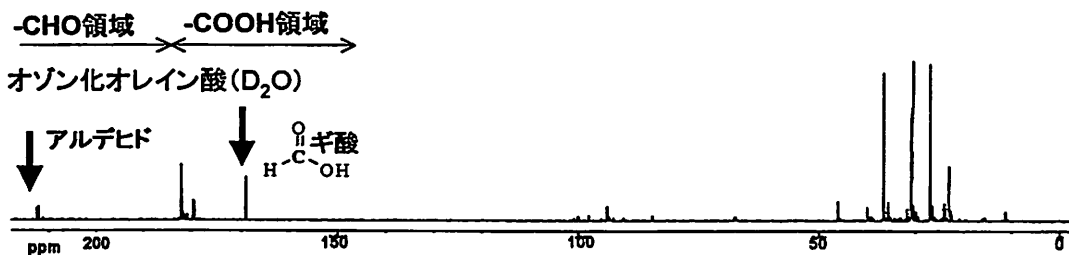


図5 オゾン化オレイン酸の ^{13}C -NMRスペクトル (重水溶媒)

ヒド基やカルボキシル基に由来するシグナルを検出した。この事実は、オレイン酸のオゾン基が、加水分解時にアルデヒド基やカルボキシル基に変化し、これらが重水に溶解したことを示している。

以上、 ^{13}C -NMRスペクトルの解析結果から、オゾン生成による洗浄機構の原理を考察すると、まず、オゾンガスによって、オレイン酸やトリオレインの不飽和炭素の二重結合部が優先的にオゾンになる。次に、洗浄水により、これらのオゾン化合物が加水分解およびアルカリ加水分解を受ける時に、同時にオゾン基がアルデヒド基やカルボキシル基に変化する。このような反応によってオゾン化合物は水溶性のものに変わり、一部の脂肪酸は石けん様物質に変化する。この洗浄反応機構の原理により水溶性化が促進され、洗浄性の向上することが考えられた。

3.3 ドラム式洗濯乾燥機による実汚れの洗浄効果

3.3.1 オレイン酸の洗浄

前項において、オレイン酸がオゾン酸化と加水分解により、親水性化が進行し、洗浄性能が向上することを検証した。ここでは、実際の洗濯機による、オレイン酸の分解性を評価した。図6にエアウォッシュ回数と1g 繊維当たりのオレイン酸の残油脂量の関係を示す。なお、エアウォッシュコースのオゾン投入量は、6.0 mgである。これらの結果から、実際の洗濯機のエアウォッシュコースにおいて、低濃度オゾンガスのみでの曝露でも、明確なオレイン酸の分解が確認された。

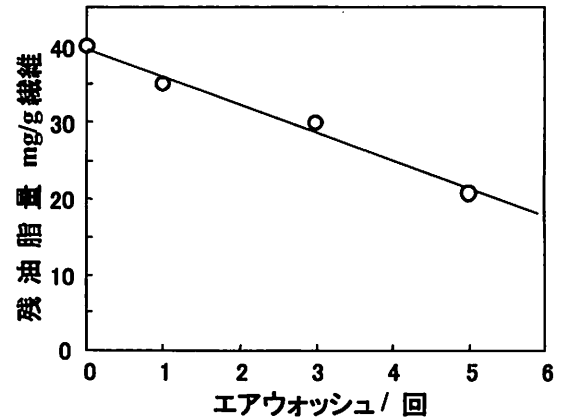


図6 エアウォッシュ回数とオレイン酸の残油脂量の関係

3.3.2 キャロットジュースの洗浄

カロテノイドの汚れの一つであるキャロットジュースの汚れに対する洗浄評価を行った。この洗浄試験の結果、エアウォッシュコース(オゾン量; 6.0 mg)において、洗浄率(JIS試験布; 2 kg)は18.5%となり、オゾンガスのみでも、明確な洗浄効果が示された。また、洗剤ゼロコース(オゾン量; 10.0 mg)と標準コース(洗剤を添加しない場合)の洗浄率(JIS試験布; 6 kg)は、それぞれ、60.1%, 53.4%となり、低濃度オゾンガスが洗浄率の上昇に有効に作用することが実証できた。

さらに、人参やトマトの赤色素成分である β -カロテンのオゾン化反応機構を ^{13}C -NMRスペクトル解析によって行った。カロテン・アセトン溶液をオゾン処理したものの濃縮乾固物について ^{13}C -NMRスペクトル解析

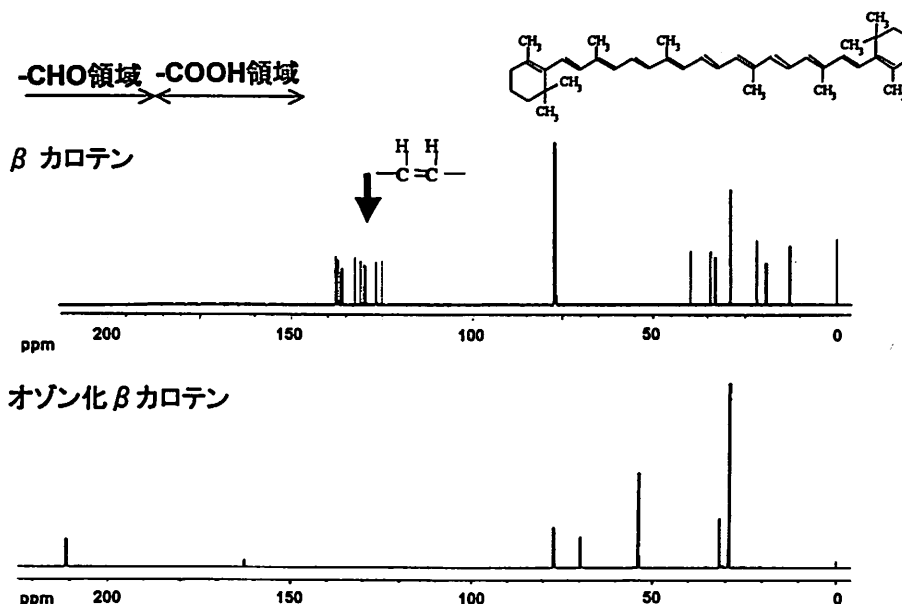


図7 β -カロテンおよびオゾン化 β -カロテンの ^{13}C -NMRスペクトル

(図7)を行ったところ、 $-C=C-$ のシグナルが消失し、これに代わって、アルデヒド基やカルボキシル基に由来するシグナルが出現した。

これらの結果から、人参やトマトの赤色色素成分や食品色素のカロテノイドである β -カロテンの汚れは、不飽和結合、特に炭素二重結合部を多く含み、オゾンとの反応特性が高く、本洗浄法がカロテノイドの汚れの洗浄に対して有効な方法であることが示唆された。

4. まとめ

汚れの成分である皮脂等に含まれる不飽和結合、なかでも炭素二重結合へのオゾンの選択的な反応特性に着目し、洗濯前に低濃度オゾンガスにより、洗浄困難な汚れ成分の不飽和化合物をオゾン酸化させることで、その後の洗浄水による加水分解を促進し、洗浄性能が向上するか否かを検討するため本研究を実施した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) ターゴトメーターによる洗浄試験の結果、皮脂成分としてのトリオレインは洗浄率が低いですが、オゾン反応生成物であるトリオレイントリオゾニドは、洗浄率が10.9%から26.8%に上昇した。この事実は、洗浄困難な汚れの代表であるトリオレインがオゾニド生成により、洗浄されやすくなることを示唆している。
- (2) トリオレインの洗浄率は洗剤添加時にも向上した。この事実は、トリオレインのオゾン反応生成物であるトリオレイントリオゾニドが、洗濯助剤によりアルカリ加水分解すること、また、同時にオゾニド基が水溶性のアルデヒド基やカルボキシル基に変化するため、洗浄効果が高まったことが考えられる。
- (3) ^{13}C -NMRスペクトル解析から、オレイン酸についても同様な機構で、水に可溶になることを確認した。これら事実から洗浄反応機構を検証した。
- (4) 本洗浄法を採用したドラム式洗濯乾燥機による、オレイン酸、および、キャロットジュースを用いた実汚れの洗浄試験の結果、低濃度オゾンガス量 (6.0 mg~10.0 mg) が、洗浄率の向上に有効に作用することを実証した。また、 ^{13}C -NMRスペクトル解析から、人参やトマトの赤色色素の β -カロテンは、不飽和結合、特に炭素二重結合を多く含み、オゾンとの反応特性が高く、本洗浄法がカロテノイドの汚れの洗浄に対して有効な方法であることが示唆された。

参考文献

- 1) 佐藤昌子、奥山晴彦(1994) 繊維の洗浄、洗剤・洗浄の事典、pp.229-231、朝倉書店、東京。
- 2) 奥村 統(1994) 繊維の洗浄、洗剤・洗浄の事典、p.75-84、朝倉書店、東京。
- 3) 皆川 基(1988) 洗浄における酵素の役割と今後の課題、洗浄に関するシンポジウム20回記念論文集、pp.284-290。
- 4) Hisako Tagaya, Satomi Tuda, Ayumi Yosida and Ken Higashitani (2000) Japan Oil Chemists and American Oil Chemists Society World Congress 2000, Kyoto, p.249.
- 5) 佐藤和恵(2001) 脂溶性ビタミン、油化学便覧第四版、社団法人日本油化学会、pp.144-148。
- 6) 奥村 統(1994) 繊維の洗浄、洗剤・洗浄の事典、p.82、朝倉書店、東京。
- 7) 小金丸公隆(1993) 食品工業-オゾンによる食品工場の殺菌と脱臭-、新版オゾン利用の新技术、pp.427-432、サンユー書房、横浜。
- 8) 高橋信行(2004) オゾンの反応特性、オゾンハンドブック、日本オゾン協会、p.67、サンユー書房、横浜。
- 9) 旧国際オゾン協会ASPAC支部技術委員会(2004) オゾンハンドブック、日本オゾン協会、pp.373-375、サンユー書房、横浜。
- 10) 山田春美(1993) オゾン反応の基礎、新版オゾン利用の新技术、p.59、サンユー書房、横浜。
- 11) 林 雅子(1994) 洗浄力評価、洗剤・洗浄の事典、p.182、朝倉書店、東京。
- 12) 中室克彦、坂崎文俊、奥野智史、上野 仁、西 正敏、淵上義文(2004) オゾン化植物油の医療・環境分野における利用に関する基礎的検討、日本医療環境・境オゾン研究会会報、11 (通巻 No. 38)、3-8。