Japan society of Home Economics

日本家政学会誌 Vol. 53 No. 9 917～925 (2002)

金属イオン担持ゼオライトによる洗濯液の殺菌効果

高橋哲也，木村由和*，木村照夫**

（島根大学教育学部，* カネボウ化成㈱，
** 京都工芸繊維大学大学院先端ファイブロ科学専攻）

原稿受付平成13年8月23日；原稿受理平成14年7月3日）

Sterilizing Effect of Zeolite Supported by Metal-Ion on Washing Water

Tetsuya TAKAHASHI, Yoshikazu KIMURA* and Teruo KIMURA**

Faculty of Education, Shimane University, Matsue 690-8504
** Kanebo Chemical Industries LTD, Osaka 542-0082*
*** Advanced Fibro-Science, Kyoto Institute of Technology, Kyoto 606-8585*

The sterilizing effect of zeolite supported by metal-ion on washing water was investigated experimentally. Silver, zinc and copper were used for the metal-ion and these zeolite materials were added to the washing water together with the surface active agent (sodium dodecylbenzenesulfonate: DBS). The number of living bacteria in the washing water was counted before and after washing. As a result, by using the zeolite supported by metal-ion, the living bacteria could not be observed in the used washing water even though the content of zeolite was fairly small at 0.05wt%. In the case of sodium zeolite, the sterilizing ability of DBS deteriorated. In addition to the above examinations, the sterilizing effect of zeolite on used bath water was examined. The used bath water with bacteria of 5.7×10^5/ml was applied to the washing together with the zeolite supported by metal-ion of 0.05wt%. The observation experiment suggests that no bacteria exists in the water after washing. It is concluded here that the metal-ion acts effectively as a sterilizer during the washing process and the used bath water can be applied to the washing water using the zeolite supported by matal-ion.

(Received August 23, 2001; Accepted in revised form July 3, 2002)

Keywords: sterilizing effect 殺菌効果，washing water 洗濯液，zeolite ゼオライト，metal-ion 金属イオン．

1. 緒　言

生活用水の中で洗濯に使用する水の割合は，約30%にも達している．また，近年，生活者の節水意識は非常に高まっている．日本石鹸洗剤工業会の洗濯実態調査の結果[1)2)]では，風呂の残り湯を洗濯に使用している人の割合が57%にも達している[3)4)]．その他の調査でも，風呂の残り湯を洗濯に使用する人は約半数と報告されている[5)]．この場合の多くは，風呂の残り湯を洗濯だけではなく，すすぎの一部にも使用している．このように，風呂の残り湯を多くの人が使用する背景には，節水意識の高まりとともに，洗濯機の風呂水給水用内蔵ポンプの開発も挙げられる[2)]．その搭載率は，年々増加している[2)6)]．しかし，風呂の残り湯を洗濯に使用した場合，臭いを指摘するケースは少なくない[6)]．この原因の一つは，細菌であると考えられている．衣服に付着した細菌は，界面活性剤の働きによって洗濯中に多くは除菌されるものの，乾燥が不充分であった場合には増殖する可能性がある．

また，食中毒や感染などから身体を守ることも非常に重要であり[7)]，そのために抗菌性に対する消費者の関心が高まっている[8)]．過炭酸ナトリウムなどの漂白剤にも抗菌作用はあるが，淡い色の繊維製品の場合には色相が変化してしまうなどの可能性もある．

一方，洗剤のビルダーとして，以前はトリポリリン酸ナトリウム（STPP）等のリン酸系のものが使用されていたが[9)~11)]，富栄養化の問題がある．現在ではアルミノケイ酸ナトリウム（以下，“ナトリウムゼオライト”と記す）が使用されている[9)11)12)]．本研究では，無リン合成洗剤中にビルダーとして配合されているゼオライトに着目し，ナトリウムゼオライトに金属イオ

NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics

Table 1. Composition of paste for artificial soiled fabric

Ingredient	Amount
Kelex (Sodium Alginate Thickner)	1.30%
Corn starch (#10 Pearl Starch)	2.20%
Water (N. J. tap)	72.40%
Mineral oil (Penreco Drakeol #21)	14.00%
Oleic acid	0.42%
Morpholine	0.36%
Vegetable fat (Unemulsified Covo-Lever Bros.)	1.70%
Butanol	0.30%
Solvesso 150	4.40%
Ethyl cellulose	0.70%
Carbon black (Degussa)	0.70%

Testfablics Inc. (USA).

ンを担持することによって抗菌性を付与した．そして，洗剤の一部として配合し，洗濯液に対する殺菌効果について詳細に検討した．さらに，金属イオン担持ゼオライトの水軟化性能を調べるべく，カルシウムイオン捕捉作用についても検討した．

2. 実　験

(1) 試　料

1) 人工汚染布

疎水性繊維であるポリエステル人工汚染布（米国テストファブリック社製 STC TF 777 H）を使用した．今後，洗濯後の布地に抗菌効果を付与させる実験を予定しており，疎水化表面処理したゼオライトとの親和性に考慮したためである．これらを 5 × 5 cm の大きさに裁断して使用した．なお，Table 1 に実験に使用した人工汚染布の汚染ペーストの組成を示す．

2) ゼオライト

i）アルミノケイ酸ナトリウム

水澤化学工業製の A 型ゼオライト（SiltonB）を用いた．粒径は，乾燥状態で 0.5 μm，水分散系で測定した場合では 1.15～1.20 μm であることが報告されている[13]．なお，実験に使用したナトリウムゼオライトは，市販洗剤に水軟化剤として実績のあるものである．

ii）金属イオンの担持方法

Table 2 に示す乾燥状態のナトリウムゼオライト (ZL-6) 50 g を蒸留水 60 ml に加えて撹拌し，スラリー状にする．このゼオライトのスラリー状物は，アルカリ性の状態になるために金属塩を加えるとアルカリを中和してイオン交換ができなくなる．そのため，スラリー状物に 1 N の硝酸を加えて pH を 5.8 に調整した．蒸留水 100 ml に各々所定量の硝酸銀 $AgNO_3$，硝酸銅 $Cu(NO_3)_2$，硝酸亜鉛 $Zn(NO_3)_2$ を同時に加えて，金属塩水溶液を作製した．その際，ZL-1 では硝酸銀を 1.9 g，ZL-2 では硝酸銀を 2.7 g，硝酸亜鉛を 44.4 g，ZL-3 では硝酸銀を 4.4 g，硝酸亜鉛を 22.7 g，ZL-4 では硝酸銀を 4.4 g，硝酸銅を 10.3 g を各々用いた．この金属塩水溶液をスラリー状物に加えて撹拌を 55℃で 4 時間行い，金属イオン（銀，銅，亜鉛）のイオン交換処理を行った．

次に，イオン交換後のスラリー状物に対して遠心分離を 5 分間行って固液分離し，固相を蒸留水にて水洗処理した．さらに，110℃で 30 分間乾燥を行った後，凝集したゼオライトを乳鉢で粉砕した．そして，銀イオンを中心に，5 種類の金属イオン担持ゼオライトを得た（ZL-1～ ZL-5）．

得られた金属イオン担持ゼオライト中の金属イオンの担持量は，堀場製作所製・蛍光 X 線元素分析装置 MESA-500 を用いて定量した．

iii）疎水化の表面処理方法

ポリエステル人工汚染布との親和性を高めるために，ゼオライトの疎水化表面処理を行った．まず，金属イオン担持後のゼオライトを電気炉で 500℃，2 時間加熱し，含有水分率を 1 wt%以下まで除去した．乾燥後のゼオライトを蒸留水に対して 25.0 wt%を加えて，30℃にて 500 rpm で撹拌し，再びスラリー状とした．得られたゼオライトのスラリー状物は再びアルカリ性の状態になる．10 wt%硝酸水溶液を徐々に添加して，スラリー状物の pH を 5.5 に調整した．また，アミノ基を有する水溶性のアルキルポリシロキサン（窒素含有量 3.7 wt%）を蒸留水に対して 11.2 wt%を加えて混合し，90℃で 3 時間撹拌して透明の表面処理用溶液を得た．上記で得られたスラリー状のゼオライト 1,000 重量部に対して，その表面処理用溶液 20 重量部と蒸留水 280 重量部を混合して得られた乳化物を 1 時間かけて徐々に添加した．その後，30℃で 24 時間撹拌して表面処理を完了した．遠心分離により固液分離した後，固相を蒸留水で洗浄し，210℃で 12 時間乾燥した．得られた塊状物を乳鉢で砕き，疎水化表面処理したゼオライトを得た．なお，スラリー状物をアルカリ状態のままで表面処理を行ったものでは，光や熱による変色が生じやすかった．その理由は，現時点で

NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics

Table 2. Zeolite supported by metal ion

Sample name	Metal	Ag (wt%)	Zn (wt%)	Cu (wt%)	Note
ZL-1	Ag	2.2	—	—	Ag only
ZL-2	Ag, Zn	2.2	9.5	—	
ZL-3	Ag, Zn	3.5	6.5	—	
ZL-4	Ag, Cu	3.2	—	6.0	
ZL-5	Ag, Zn	2.2	9.5	—	Coating
ZL-6	Na	—	—	—	Before being supported by metal-ion

は明確ではないものの，変色を避けるためにpHを5.5に調整することとした．

なお，疎水化表面処理による影響を調べるべく，金属イオン担持ゼオライトの代表としてZL-2に対してのみ表面処理を施した（ZL-5）．

(2) 洗濯液の採取方法

合成洗剤中に配合されているゼオライトの役割は，金属封鎖作用である．金属イオン担持ゼオライトを合成洗剤の成分として配合した場合に，充分な金属封鎖作用があるか否かを調べる必要がある．そのため，洗濯に用いる水を6°DHに調整した．

水の硬度の調整には，蒸留水に和光純薬株式会社製試薬・塩化カルシウム（特級）を加えて実施した．この硬度6°DHに調整した水を洗浄瓶に100 ml入れる．そこに界面活性剤として所定量のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（以下，"DBS"と略す）とゼオライトを加えて，マグネティックスターラーで1時間撹拌する．10粒の直径6.3 mmのスチールボールを入れた後，40℃の温湯に10分間浸漬し，温度を一定にした．その後，洗浄瓶中に2枚の人工汚染布を入れ，興亜商会株式会社製KL-8型ラウンダ・オメーターを用いて，40℃，42 rpmの条件にて，30分間回転させて洗浄した．そして，洗浄瓶より洗濯液を採取した．なお，DBSとしては関東化学株式会社製試薬（鹿1級）を用いた．

(3) 洗濯液の生菌数

洗濯操作を行って洗濯液を採取し，室温下で48時間放置した後，1 mlをシャーレに採って標準寒天培地（一般細菌用）で混釈した．そして，37℃で24時間培養した．生育したコロニー数を目視により数え，洗濯液1 ml中の一般細菌の生菌数を算出した．

(4) カルシウムイオンの捕捉性能

塩化カルシウムを用いて硬度6°DHに調整した水溶液に対して，ゼオライトを添加した．この被検液をマグネティックスターラーで約15分間撹拌した後，遠心分離により固液分離した．採取した上澄みの液体にイオン強度調整剤（4 N塩化カルシウム）を加え，東亜電波HM-5A型pHメーターにオリオン社製カルシウム電極（93-20）を接続して溶液の電位を測定し，あらかじめ作成しておいた検量線よりカルシウム濃度を求めた．なお，測定はすべて界面活性剤を添加せず，20℃にて実施した．

3. 結果および考察

(1) ゼオライトの金属イオン担持量

銀，銅，亜鉛のような金属イオンは，消毒剤にも使用されているように細菌を殺す作用を持っている[14)~16)]．これらの金属イオンは，人体にとって安全なものと考えられている[14)]．事実，米国のEPAガイドラインで行われた急性毒性，皮膚感性試験等の結果でも，これらの金属イオンについては安全性が確認されている[14)]．毎日の洗濯に用いる洗剤には，安全性が最も重要である．よって，人体に対する安全性に特に配慮し，銀，銅，亜鉛の金属イオンを無機物であるゼオライトに担持させ，抗菌効果の付与を試みることとした．

Table 2に，得られた金属イオン担持ゼオライトを示す．ZL-1は銀イオンのみ担持したものである．ZL-2はZL-1よりも殺菌効果を高めるために，亜鉛イオンも担持したものである．ZL-3はZL-2と同様に銀イオンと亜鉛イオンを担持したものであるが，ZL-2に比べて銀イオンの担持量を多くし，逆に亜鉛イオンの担持量を少なくしたものである．当初，亜鉛イオンの担持量を8.2%にして担持した金属イオンの総量をZL-2と同じ11.7%にする予定であった．しかし，蛍光X線分析を行ったところ，亜鉛イオンの担持量は6.5%と目標値よりも少なかった．また，ZL-4は銀イ

NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics

Table 3. Bacteria number in washing solution with different kinds of zeolight

Sample name	DBS (mol/l)	Zeolite (0.20 wt%)	Number of bacteria (cells/ml)
J1-1	—	—	2.1×10^{6}
M1-1	—	ZL-1	1
M2-1	—	ZL-2	0
M3-1	—	ZL-3	0
M4-1	—	ZL-4	0
M5-1	—	ZL-5	0
M6-1	—	ZL-6	4.5×10^{6}
F1-1	1.6×10^{-4}	—	0
B1-1	〃	ZL-1	0
B2-1	〃	ZL-2	0
B3-1	〃	ZL-3	0
B4-1	〃	ZL-4	0
B5-1	〃	ZL-5	0
B6-1	〃	ZL-6	0

オンと銅イオンを担持したものである．ZL-4についても，銅イオンの担持量が目標値の8.2%を下回っていた．また，ZL-5は，アルキルポリジメチルシロキサンの水溶液を用いて，ゼオライト（ZL-2）の表面処理をしたものである．つまり，ZL-2に疎水化表面処理を施した．以上のように，優れた殺菌性を有することが知られている銀イオンをベースとした5種類の金属イオン担持ゼオライトが得られた．なお，2種類の金属を併用した理由は，銀が最も抗菌性が高いとして知られているものの，洗剤成分としては高価であるために実用性を考慮して亜鉛や銅を併用したためである．

これらの金属イオンの抗菌性メカニズムとしては，以下の2通りが考えられている．まず1つ目は，抗菌性金属に基づく抗菌作用であり，金属イオン自体が直接微生物に拡散して細胞膜等のタンパク成分に存在するシスチン結合（-S-S-）に作用していくという考え方である[17)18)]．2つ目は，活性酸素による抗菌作用であり，金属イオンがその触媒作用によって空気中の酸素を部分的に活性酸素（O_2^-, O_2^+, O）に転換させ，タンパク質の構成成分のSHラジカル等を活性酸素によって破壊していくという考え方である[14)17)18)]．しかし，洗剤中に配合した場合でも，有効に殺菌し得るか否かについては不明である．また，その有効な濃度についても知る必要がある．特に風呂の残り湯などを洗濯に用いる場合には，気になる点である．

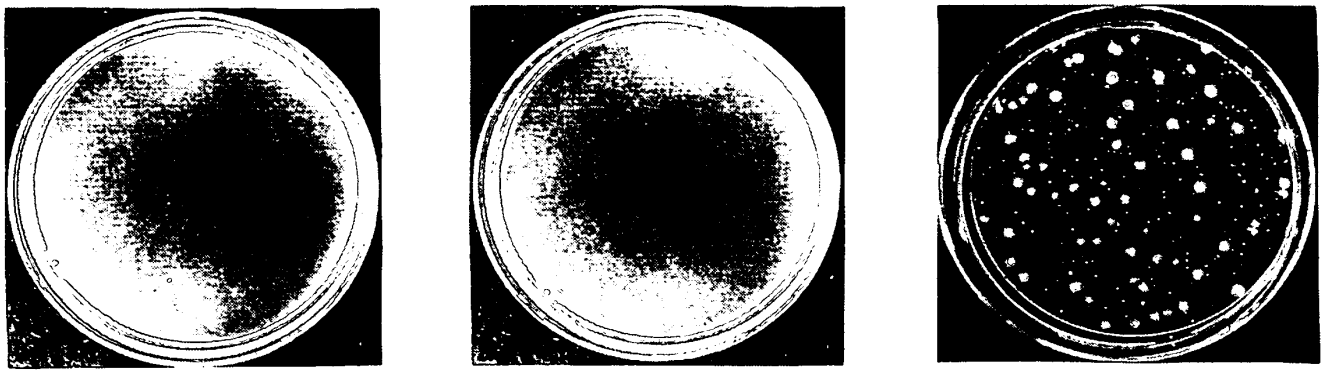
(2) 洗濯液中の殺菌効果に及ぼす金属イオンの種類の影響

まず蒸留水と塩化カルシウムで6°DHに調整した水の中に存在する一般細菌の生菌数を調べた．その結果，蒸留水中の生菌数は1.0×10^{3}個/ml，6°DHの水では5.2×10^{3}個/mlであった．つまり，実験室の保存状態では，蒸留後の水でも多くの一般細菌が存在していることがわかった．また，塩化カルシウムの添加による影響は見られなかった．

次に，各種の金属イオンを担持したゼオライト（ZL-1～ZL-5）を用いて，人工汚染布の洗濯を行った．洗濯後の洗濯液中の一般細菌の生菌数を調べた．Table 3に，洗濯液中の生菌数の測定結果を示す．また，Fig. 1に希釈した洗濯液を寒天培地上に接種し，発生した生菌状態の写真を示す（M 6-1の希釈倍率は10^{4}倍，他は10^{3}倍）．その結果，DBSを添加していない場合において，ゼオライトを添加していないものでは2.1×10^{6}個/mlの一般細菌が観察される（J1-1）．また，ナトリウムゼオライト（ZL-6）を添加したものでも，同程度の一般細菌の生菌が認められる（M6-1）．一方，金属イオン担持したゼオライトを添加したものでは，生菌数はほぼ0であった．つまり，洗濯液中の金属イオン担持ゼオライトは，一般細菌を有効に殺菌することがわかった．また，金属イオン（Ag, Zn, Cu）をいろいろ組み合わせても差はなく，どの金属

NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics



M2-1 (ZL-2)　　M5-1 (ZL-5)　　M6-1 (ZL-6)

Fig. 1. Bacterial test of washing solution with different kinds of zeolight; ZL-2, ZL-5, ZL-6 dilution ratio: M6-1 is 10^4, the other is 10^3.

Table 4. Bacteria number in washing solution for different weight fractions of sodium dodecylbenzene sulfonate

Sample name	DBS (mol/l)	Zeolite (0.20 wt%)	Number of bacteria (cells/ml)
M6-1	—	ZL-6	4.5×10^6
A6-1	5.5×10^{-5}	ZL-6	9.5×10^4
B6-1	1.6×10^{-4}	ZL-6	0

イオンを担持したゼオライトを用いても洗濯液中の一般生菌は生存できないこともわかった．

次に，DBS 添加量の影響について調べた．洗濯水に対してナトリウムゼオライト（ZL-6）を 0.2 wt%添加し，DBS 添加量を変化させて人工汚染布の洗濯を行った．Table 4 に，洗濯液中の生菌数と DBS 添加量の関係を示す．DBS を添加していない場合ではその生菌数が 4.5×10^6 個/ml であるのに対して，洗濯水に対して DBS を 5.5×10^{-5}mol/l 添加すると生菌数が 9.5×10^4 個/ml にまで減少した．さらに，DBS を 1.6×10^{-4}mol/l にすると生菌は全く認められなくなった．このように，DBS の添加量が増すに従って殺菌効果が増し，DBS が 1.6×10^{-4}mol/l 以上になると完全な殺菌が可能であった．このことは，ナトリウムゼオライト（ZL-6）自体は強い殺菌作用を持たないものの，DBS の比較的強い殺菌作用によって有効に殺菌されているためと考えられる．このように，DBS の添加量によっても生菌状態は異なり，1.6×10^{-4} mol/l になると完全な殺菌効果を示した．

Fig. 2 に，寒天培地上の菌発生状態の写真を示す．このときの寒天培地上の洗濯液の希釈倍率は，試料 M 6-1 が 10^4 倍で，その他の試料は 10^3 倍である．試料 M 6-1 は希釈濃度が薄いにもかかわらず，大小さまざまなコロニーが最も多数認められる．また試料 A 6-1 にも，多くのコロニーが認められるものの，試料 M 6-1 に比べると少ない．しかし，試料 B 6-1 と試料 F 1-1 には，全くコロニーが認められない．このように，DBS が無添加のものや 5.5×10^{-5}mol/l のものでは多くの一般細菌が存在し，洗濯液中の生菌数は DBS 添加量に大きく依存していることが写真からもわかる．

(3) 洗濯液中の殺菌効果に及ぼすゼオライトの添加量の影響

ゼオライトの添加量を変化させた場合における洗濯液中の一般細菌の生菌状態を調べた．Table 5 に，洗濯液中の生菌数の測定結果を示す．DBS を添加しない場合において，ゼオライトを添加していない試料 J 1-1 では生菌数が 2.1×10^6 個/ml であるのに対して，ナトリウムゼオライト（ZL-6）を 0.10 wt%や 0.20 wt%添加しても生菌数は変わらなかった．つまり，ナトリウムゼオライトの添加量による相違は認められなかった．

一方，DBS を 5.5×10^{-5}mol/l 添加した場合では，ゼオライトが無添加のものでは生菌が認められないのに対して，ナトリウムゼオライト（ZL-6）を添加したものでは添加量 0.05～0.20 wt%の範囲内で 10^5 個/

NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics

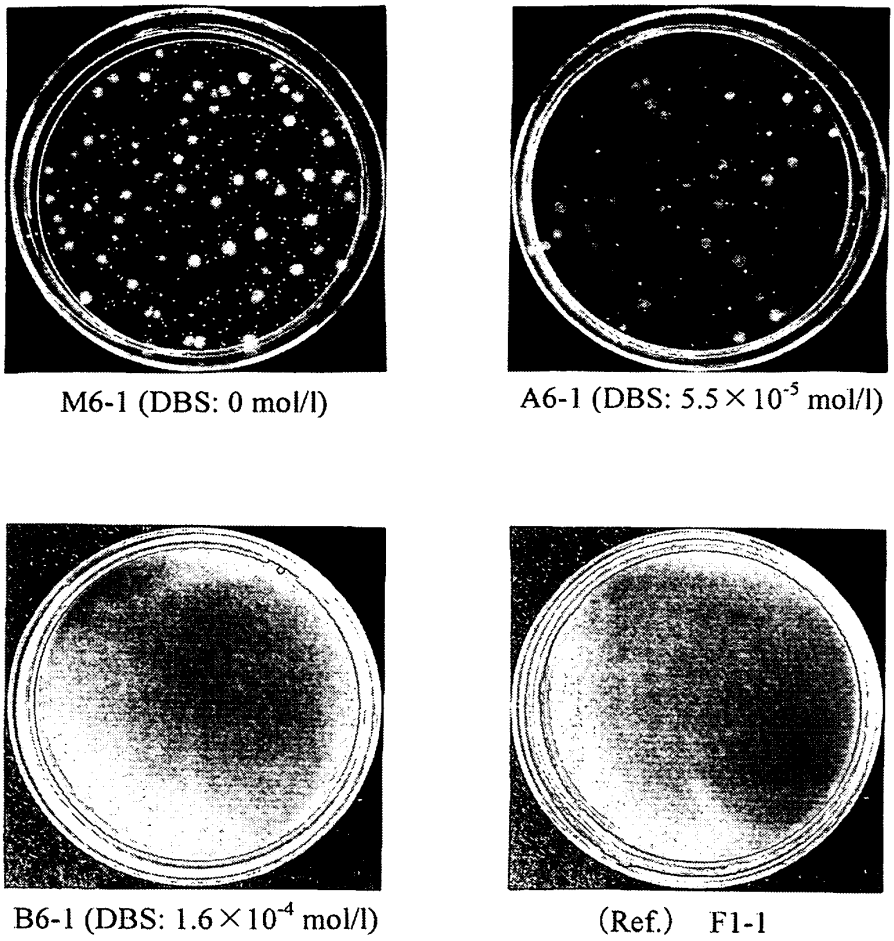


Fig. 2. Bacterial test of washing solution for different weight fractions of sodium dodecylbenzene-sulfonate with 0.20 wt% of ZL-6
dilution ratio: M6-1 is 10^4, the other is 10^3.

ml程度の生菌の存在が認められる．一方，金属イオン担持ゼオライト（ZL-2，ZL-5）を用いた場合では，ゼオライトの添加量が0.05 wt%や0.10 wt%であっても，有効に細菌が死滅している．このことから，金属イオン担持ゼオライトの添加量が比較的少量であっても，充分な殺菌作用があることがわかった．

また，ここで注目されることは，DBSを5.5×10^{-5} mol/l添加した場合にゼオライトを添加していないものでは殺菌作用があるにもかかわらず，ナトリウムゼオライト（ZL-6）を0.05～0.20 wt%添加させたものでは生菌が認められることである．このことは，ナトリウムゼオライト（ZL-6）の吸着性によるものと考えられる．ナトリウムゼオライト（ZL-6）は，本来，結晶構造の中にミネラルイオン成分等を取り込む性質がある．ミネラルイオン以外にも様々な物質を吸着することも知られている[19]．合成洗剤では，カルシウムイオンやマグネシウムイオン等を捕捉する性質を利用している．しかし，界面活性剤も吸着することが指摘されている[20)~22)]．つまり，ナトリウムゼオライト（ZL-6）を添加することによってDBSがゼオライトに吸着されて殺菌作用が低下し，生菌が認められるようになったものと考えられる．金属イオン担持ゼオライトを添加すると，ナトリウムゼオライト（ZL-6）と同様に，DBSを吸着する可能性がある．しかし，金属イオン担持ゼオライトがDBSを吸着したとしても，金属イオン自体が充分な殺菌効果を持っているため，抗菌効果は低下することなく維持されたものと考えられる．

(4) 風呂の残り湯に対する殺菌効果

風呂の残り湯を洗濯に用いる場合を想定し，風呂の残り湯を採取して，その中に存在する一般細菌の生菌状態について調べた．まず，洗濯機の風呂水給水用ポンプを用いて風呂の底部付近より残り湯を採取した．さらに，風呂水を撹拌し，無作為の部分からも残り湯を採取した．さらに，無作為の部分から採取した残り

NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics

Table 5. Bacteria number in washing solution for different weight fractions of zeolight

Sample name	DBS (mol/l)	Zeolite (wt%)	Number of bacteria (cells/ml)
J1-1	—	—	2.1×10^{6}
Y1-1	—	ZL-6 (0.10)	1.3×10^{6}
M6-1	—	〃 (0.20)	4.5×10^{6}
N1-1	5.5×10^{-5}	—	0
N6-1	〃	ZL-6 (0.05)	5.1×10^{4}
N7-1	〃	〃 (0.10)	1.2×10^{5}
A6-1	〃	〃 (0.20)	9.5×10^{4}
N2-1	5.5×10^{-5}	ZL-2 (0.05)	0
N3-1	〃	〃 (0.10)	0
N4-1	5.5×10^{-5}	ZL-5 (0.05)	0
N5-1	〃	〃 (0.10)	0

Table 6. Bacteria number in bath water

	Before bathing	After bathing		After incubation (37℃, 48 h)	After washing*
		Center	Bottom		
Number of bacteria (cells/ml)	1	5.7×10^{5}	4.8×10^{5}	3.7×10^{6}	0

*ZL-5: 0.05 wt%, DBS: none.

湯については，37℃，48時間保温したものも採取した．比較として，入浴前の風呂湯についても採取した．なお，本実験に用いた風呂の残り湯は，小学生2人が同居する4人家族の一般家庭より採取したものである．採取時期は，5月中旬であり，連続的に平日の3日間，翌朝8時に採取した．

Table 6に，それらの液中の生菌状態を調べた結果を示す．その結果，注ぎ口より直接採取した入浴前のお湯には，一般細菌の生菌数は僅かに1個/mlであった．一方，風呂の底部付近から採取した残り湯には，4.8×10^{5}個/mlの生菌が認められた．また，風呂水を撹拌して無作為の部分より採取した残り湯には5.7×10^{5}個/mlの生菌が認められた．風呂の底部付近から採取した残り湯は，目視では多くの風呂垢などの浮遊物が見られていた．しかしながら，残り湯の採取箇所による生菌数の差は認められなかった．さらに，採取した残り湯をインキュベータ内で37℃，48時間保温すると，生菌数が3.7×10^{6}個/mlにまで増殖した．つまり，37℃の雰囲気中に保管することによって，生菌数が10倍程度増すことがわかった．このように，風呂の残り湯には多くの一般細菌が存在していることを確認した．

次に，風呂の残り湯を用いて，洗濯を行った．撹拌後に採取した残り湯を用いて，前述の実験と同様，2枚の人工汚染布を被洗物とし，DBSを添加せずに金属イオン担持ゼオライト（ZL-5）を0.05 wt%添加して洗濯を行った．その結果，洗濯後の残り湯中には，一般細菌の生菌は全く認められなくなった（Table 6）．つまり，金属イオン担持ゼオライトを添加する前に認められた5.7×10^{5}個/mlの生菌は，全て死滅していた．このことは，金属イオン担持ゼオライトが風呂の残り湯中の一般細菌の殺菌にも有効であることを示している．これらの結果より，金属イオン担持ゼオライトを洗剤の一成分として配合することによって，風呂の残り湯をより安全に洗濯に用いることが可能となることがわかった．なお，ZL-5を選んだのは，洗濯後

NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics

Table 7. Residual calcium-ion concentration for different weight fractions of zeolight in the case of 6° DH-water

Sample name	Zeolite (wt%)	Concentration of calcium-ion (mg/l)
1A	—	41.0
2B	ZL-6 (0.10)	4.4
2C	〃 (0.20)	0.73
2D	〃 (0.40)	0.16
1B	ZL-5 (0.10)	30.0
1C	〃 (0.20)	29.6
1D	〃 (0.40)	29.7

の布地（ポリエステル）に抗菌効果を付与させる今後の実験にとって疎水化表面処理したゼオライトが有望であると考えたためである．

(5) 金属イオン担持ゼオライトのカルシウムイオン捕捉性能

金属イオン担持ゼオライトとナトリウムゼオライトが，どのくらいのカルシウムイオンを捕捉する能力があるかについて比較検討した．Table 7 に，ナトリウムゼオライト（ZL-6）と金属イオン担持ゼオライト（ZL-5）の添加量を変化させた場合の残存するカルシウムイオンの測定値を示す．その結果，金属イオンを担持していないナトリウムゼオライト（ZL-6）の場合では，0.10 wt%添加するとカルシウムイオンの残存濃度は 4.4 mg/l，0.20 wt%添加すると 0.73 mg/l，さらに 0.40 wt%添加すると 0.16 mg/l であった．このように，ナトリウムゼオライトの添加濃度が増すに従って，残存するカルシウムイオン濃度は低下した．このことから，ナトリウムゼオライト（ZL-6）はカルシウムイオンを有効に捕捉していることが定量的に確認できた．

また，金属イオン担持ゼオライト（ZL-5）を用いた場合では，金属イオンを担持したゼオライトを 0.10 wt%添加すると残存するカルシウムイオン濃度は 30.0 mg/l であった．一方，ゼオライトを全く添加しないものでは 41.0 mg/l であり，金属イオン担持ゼオライト（ZL-5）を添加した方が残留するカルシウムイオンの濃度が低い．つまり，カルシウムイオンを 10.0 mg/l 程度を捕捉していることがわかった．さらに，金属イオン担持ゼオライト（ZL-5）を 0.20 wt%，0.40 wt%へと多くすると各々 29.6 mg/l，29.7 mg/l となり，残留するカルシウムイオン濃度にはほとんど変化は認められなかった．このように，金属イオン担持ゼオライト（ZL-5）は 10.0 mg/l 程度のカルシウムイオンは捕捉できるものの，その捕捉性能はナトリウムゼオライト（ZL-6）に比べて小さいことがわかった．

今回，カルシウムイオン捕捉性能を評価した金属イオン担持ゼオライト（ZL-5）は，疎水化表面処理を施したものである．その表面処理によって水溶液とゼオライトの親和性は著しく低下している．そのため，水溶液中のカルシウムイオンを捕捉しにくくなっている可能性がある．今後，疎水化表面処理を施していない金属イオン担持ゼオライトについても，カルシウムイオン捕捉性能を調べる必要がある．なお，今回，疎水化表面処理を施したゼオライト（ZL-5）を用いたのは，ポリエステル人工汚染布との親和性に考慮したためである．

一般に，洗濯液中に残存するミネラルイオンは，界面活性剤の働きを阻害する．金属イオン担持ゼオライトを用いた場合の洗浄効率についても調べる必要がある．このことについては，次報にて報告することとする．

4. 結　言

金属イオン（銀，亜鉛，銅）を担持したゼオライトを用いて，洗濯を行った．そして，洗濯液中の一般細菌の生菌状態について調べた．さらに，風呂の残り湯を用いて洗濯を実施し，洗濯中の殺菌効果についても検討した．

(1) 銀，亜鉛，銅の金属イオンを担持したゼオライトを用い，洗濯液中の生菌状態を調べた．その結果，金属イオンを担持したゼオライトでは，全てにおいて生菌は認められなかった．このことは，洗濯液中に存在する一般細菌に対しても，銀，亜鉛，銅の金属イオンは有効に殺菌する効果があることを示している．

(2) ゼオライトの添加量を変えて，洗濯液中の生菌状態を調べた．その結果，金属イオン担持ゼオライトの場合では，DBS 5.5×10^{-5} mol/l 共存系でその添加量が 0.05 wt%と比較的少量であっても充分な殺菌作用を有していた．一方，ナトリウムゼオライトの場合では，0.05 wt%以上を添加することによって DBS の持つ殺菌効果が逆に低下した．

(3) 風呂の残り湯の生菌状態について調べた．撹拌後の風呂水から無作為に採取した残り湯では，5.7×10^{5} 個/mg の一般細菌が存在していた．さらに，風呂

NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics

の残り湯を37℃，48時間保温すると3.7×10⁶個/mgにまで増殖した．このように，風呂の残り湯には多くの生菌の存在が確認された．

(4) 風呂の残り湯に，金属イオン担持ゼオライト(ZL-5)を0.05%添加して洗濯を行った．その結果，洗濯後の残り湯中に存在していた5.7×10⁵個/mgの生菌は全く認められなくなった．このことから，金属イオン担持ゼオライトを添加することによって，風呂の残り湯中の生菌を有効に殺菌できることがわかった．

(5) 疎水化表面処理を施した金属イオン担持ゼオライト（ZL-5）の場合では，0.10 wt%以上を添加すると10 mg/*l*程度のカルシウムイオンは捕捉できた．しかし，30 mg/*l*程度は水溶液中に残存した．

本研究の一部は，平成13年日本家政学会・第53回大会にて講演発表した．本研究を行うに際して，信州大学近田淳雄名誉教授に多くの御助言，御指導を賜りました．深く感謝いたします．

引 用 文 献

1) 日本石鹸洗剤工業会:第42回クリーン調査，クリーンエイジ，**185**，7-9（2001）
2) 日本石鹸洗剤工業会：全自動洗濯機と洗濯行動の変化，クリーンエイジ，**186**，6-8（2001）
3) 平手小太郎，鎌田元康，洪　玉珠，飯尾昭彦，市川憲良，中山明宗：住宅用給湯設備の使用感に関するアンケート調査第1報，空気調和・衛生工学会論文集，**44**，23-35（1990）
4) 平手小太郎，石渡　博，桑沢保夫，飯尾昭彦，浅野良晴，紀谷文樹，坊垣和明，市川憲良，田中正敏：住宅用給湯設備の使用感に関するアンケート調査第2報，空気調和・衛生工学会論文集，**52**，71-80（1993）
5) 阿部宏子，前島雅子：風呂の残り湯による洗濯の有効性，日本家政学会第53回大会研究発表要旨集，219（2001）
6) 東海林建三，長谷川伸子：風呂の残り湯を使用した洗濯実態変化について，日本家政学会第53回大会研究発表要旨集，219（2001）
7) 北山敏和，勝野真吾：ライフスタイルと健康Ⅱ，健康教室，**51**，70-81（2000）
8) Kawata, T.: First Permanently Antibacterial and Deodorant Fibers, *Chem. Fibers Int.*, **48**, 38-41 (1998)
9) 小川政英：ゼオライトについて，繊消誌，**24**，293-302（1983）
10) 中沢忠久：洗剤用ゼオライトの開発について，油化学，**32**，202-206（1983）
11) 向山恒治，鶴田康生，奥村　統，山根巌美，堤　和男：洗剤用ビルダー用ゼオライトの特性値としてのカルシウムイオンの交換速度，石苔と石灰，**217**，419-424（1988）
12) 中沢忠久，小川政英：洗剤用ゼオライトの開発，石苔と石灰，**198**，304-308（1985）
13) 半沢美智子，矢部章彦：ゼオライトの洗浄作用への寄与，油化学，**33**，294-297（1984）
14) 奥　章祐：銀ゼオライト含有ファイバー，紙パルプ技術協会誌，**44**，589-598（1990）
15) 高山正彦，杉本浩子，内田理恵，山内理恵子，丹野憲二：銀および銅イオンの抗菌性，防菌防徴，**22**，531-536（1994）
16) 檜山圭一郎，森安信彦，大森輝二，宮川　修，情野芳夫，後藤義昭：銀および亜鉛ゼオライトの抗菌力とこれらを練り込んだポリエチレンフィルムの抗菌作用，防菌防徴，**23**，197-203（1995）
17) Thurman, R. B., and Gerba, C. P.: The Molecular Mechanisms of Copper and Silver Ion Disinfection of Bacteria and Viruses, *Crit. Rev. Environ. Control*, **18**, 295-315 (1988)
18) 椿井靖雄：用途拡がる抗菌防徴技術，*JETI*，**46**，74-76（1998）
19) Iwamoto, M., Mizuno, N., and Yahiro, H.: Removal of Nitrogen Monoxide over Copper Ion-Exchanged Zeolite Catalysts, *Sekiyu Gakkaishi*, **34**, 375-390 (1991)
20) Schwuger, M. J., Rybinski, W., and Krings, P.: Adsorption von Tensiden an Zeolith A, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **69**, 167-169 (1984)
21) Doerfler, H. D., Bergk, K. H., Mueller, K., Schwieger, W., and Mueller, E.: Adsorption von Tensiden an Zeolithen-Teil 1, *Tenside Deterg.*, **21**, 117-122 (1984)
22) Bergk, K. H., Mueller, K., Mueller, E., Schwieger, W., and Doerfler, H. D.: Adsorption von Tensiden an Zeolithen-Zeil 2, *Tenside Deterg.*, **21**, 123-127 (1984)

NII-Electronic Library Service