

水晶振動子による固体脂肪汚れの洗浄過程の追跡

下村久美子, 小ノ澤治子, 金井千絵, 小見山二郎*

(昭和女子大学生生活科学部, * 実践女子大学生生活科学部)

原稿受付平成 14 年 7 月 12 日; 原稿受理平成 14 年 12 月 7 日

Lipid Detergency Process as Observed by the Quartz Microbalance Method

Kumiko SHIMOMURA, Haruko ONOZAWA, Chie KANAI and Jiro KOMIYAMA*

Faculty of Environmental Science, Showa Women's University, Setagaya-ku, Tokyo 154-8533

** Faculty of Environmental Science, Jissen Women's University, Hino, Tokyo 191-8510*

Chemical solubilization of lipids is an process in soil removal from textiles. This study reports a real time observation of a modelistic removal process of solid lipids: namely, the removal of tripalmitin (TP), palmitic acid (PA) and lard by sodium dodecyl benzenesulfonate (DBS), dodecyl heptaethyleneoxide and two commercial detergents, was traced with a quartz crystal microbalance method (QCM). The variations in the frequency 9 MHz QCM and the admittance were recorded. Those variations were interpreted as changes in the apparent weight and viscosity of the lipids on QCM. The conclusions are as follows: 1) The removal process comprises the swelling of lipids by water and detergent and the following removal with different rates depending on the detergent type, concentration and the pH of the solution; 2) With DBS and nonionic surfactants, the removal takes place below the cmcs. With DBS, the removal rate increases with the concentration until it levels off over the cmc, while with the nonionic surfactants, the removal rate increases with the concentration even over the cmcs. These two facts imply that the micelles of DBS do not participate in the removal process, while the micelles of the nonionic surfactants do; 3) Lard shows a removal behavior similar to PA rather than to any mixture of TP and PA; 4) The removal of PA and lard by the two commercial detergents was slow and incomplete compared to the cases where surfactant solution were used.

(Received July 12, 2002; Accepted in revised form December 7, 2002)

Keywords: detergency 洗浄性, washing 洗浄, surfactant 界面活性剤, lipid 脂肪, quartz microbalance 水晶振動子.

1. 緒言

水晶振動子法は、電極表面に物質を付着し、空気中または溶液中で、この物質への環境中の微量物質の吸着を重量変化として、振動数の変化から経時的に追跡できることから、多方面で応用されている。

私たちは、これまで、タンパク質汚れモデルとしてゼラチン、卵白アルブミン、ケラチンを水晶振動子の電極表面に付着させ、これらの固体状態のタンパク質表面への酵素と界面活性剤、および酵素/界面活性剤複合体の吸着とそれに続く分解物の脱離の過程を、振動子の周波数変化から経時的に追跡し、タンパク質の分解、可溶化による洗浄の機構の解析を試みた。その結果、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤は、酵素/界面活性剤コンプレックスとして固体タンパク

表面への酵素の吸着を著しく増大させ、タンパク質の分解と除去を促進していることを示した¹⁾²⁾。

水晶振動子法はその電極表面に付着できる物質であれば、さまざまな汚れ除去のモデル過程として新しい知見が得られることから、本研究では固体脂肪汚れの洗浄による除去過程について検討した。脂肪汚れは衣類に付着する汚れの 3/4 を占める。液状の油汚れの洗浄機構については、液晶化、可溶化、乳化、分散、ローリングアップの観点からこれまで多くの研究がなされてきたが、固体脂肪汚れについて単純化したモデル系についての研究は少ない^{3)~7)}。これまでに FT-IR 法や偏光解析を用いた方法などが報告されており^{8)~12)}、さらに水晶振動子法による報告¹³⁾¹⁴⁾もある。しかしこれらは基質表面に付着した脂肪の視覚的次元の大きさ

Table 1. Fatty acid composition of lard and a man's sebum (%)

Name of Fatty acid	Fatty acid						
	Myristic acid	Palmitic acid	Palmitoleic acid	Stearic acid	Oleic acid	Linoleic acid	Linolenic acid
Molecular formula	$C_{13}H_{27}CO_2H$	$C_{15}H_{31}CO_2H$	$C_{15}H_{29}CO_2H$	$C_{17}H_{35}CO_2H$	$C_{17}H_{33}CO_2H$	$C_{17}H_{31}CO_2H$	$C_{17}H_{29}CO_2H$
Molecular weight	228.3	256.42	254.40	284.47	282.45	280.44	278.42
Carbon: double bond	$C_{14}:0$	$C_{16}:0$	$C_{16}:1$	$C_{18}:0$	$C_{18}:1$	$C_{18}:2$	$C_{18}:3$
Lard * ¹	2.0	26.5	3.7	12.1	42.5	9.8	0.7
Man's sebum * ²	6.4	24.2	9.1	8.0	35.6		

*¹17), *²18).

の脂肪の可溶化であったり、固体脂肪の質量の増減のみを測るもので、洗浄過程で起きている脂肪層への界面活性剤や、水の吸着についてはほとんど知見を得られていない。また、経時的に洗浄過程を追跡することも、その場観察が難しいことから、これまでほとんど報告されていない。

我々は、これまで洗浄過程の研究の一環として、水晶振動子電極表面に固体脂肪であるトリパルミチンなどを付着させ、アルカリ溶液中での除去作用、またアニオンおよび非イオン界面活性剤水溶液中での除去の過程を経時的に測定し、除去過程に生じる水による膨潤、界面活性剤の吸着、これらに続く可溶化、またはミセルによる除去からなる洗浄過程の追跡を試みた。その結果、固体脂肪の脱離過程に次のような過程が認められることを明らかにした。

アルカリ浴中ではまず固体脂肪が水で膨潤し、その後界面活性剤が急速に吸収される。続いて可溶化による固体脂肪の除去が起こる。この際、陰イオン界面活性剤ではcmc以下の濃度でも脱離が観察されるが、cmc以上では除去速度が活性剤濃度に依存せず、一定であることがわかった。これらのことから陰イオン界面活性剤のミセルは脂肪の脱離には関与しないことがわかった。一方、非イオン界面活性剤では、やはりcmc以下から除去が起こるが、この場合はcmc以上でも活性剤濃度と共に除去速度が速くなる。このことから非イオン界面活性剤ではミセルが直接脂肪の除去に関与すると考えた¹⁵⁾。

このような脂肪除去の過程についての知見は、除去過程を詳しく理解する新しい手がかりを与える。実際の汚れは脂肪の組成も複合的で、その除去はさらに複

雑であると考えられる。そこで、本研究では単純な脂肪基質のトリパルミチン、パルミチン酸と共に、皮脂汚れに近い複合脂質であるラード¹⁶⁾の脱離過程について検討した。さらに、水晶振動子で測定できるアドミッタンスを求め、振動数変化との対応関係を解析し、固体脂肪の膨潤、除去に関するさらに詳しい知見を得ることを目的とする。

2. 実験方法

(1) 汚れ成分

固体脂肪汚れ成分は、トリグリセリドとしてトリパルミチン（和光純薬製、試薬特級、以下TP）、飽和脂肪酸としてパルミチン酸（東京化成製、試薬特級、以下PA）、および脂肪酸組成から皮脂汚れに近い複合脂肪としてラード（雪印製市販品）を使用した。

Table 1に脂肪酸組成を示す¹⁷⁾¹⁸⁾。また、ラード中の、トリグリセリド、部分グリセリド、脂肪酸は、それぞれ、97.9、1.3、0.2 (w/w%)である¹⁹⁾。

(2) 界面活性剤

アニオン界面活性剤である、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムとしてDBS（和光純薬製、セーレンセンバッファ中でのcmc 400 mg/l）、また非イオン界面活性剤であるアルキルポリオキシエチレンエーテルとしてC₁₂(EO)₇（日光ケミカルズ製、セーレンセンバッファ中でのcmc 35 mg/l）、を用いた。

また、実際の洗浄に近づけるため、市販洗剤として液体弱アルカリ性洗剤A（界面活性剤直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル含有cmc 130 mg/l）、と液体中性洗剤B（界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルエーテル

水晶振動子による固体脂肪汚れの洗浄過程の追跡

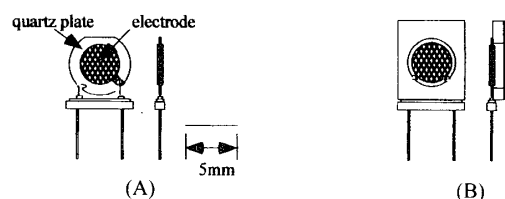


Fig. 1. (A) Quartz oscillator assembly (front and side views), (B) One side covering of quartz oscillator assembly

含有 cmc 80 mg/l) を使用した。なお、これらの界面活性剤と洗剤の cmc は Wilhelmy 法により求めた実測値である。

(3) 水晶振動子および測定装置

水晶振動子は Fig. 1 に示すとおりで、水相液中でのリークを防ぐために、片面はゴムリングとプラスチック板で被覆して用いる。この水晶振動子の一方の電極表面に、TP, PA, ラードを四塩化炭素中 10 mg/10 ml に溶解した液を 2 μ l (2 μ g) 直径 4 $\pm$ 0.4 mm の円板状に塗布し、自然乾燥後、乾燥器にて 40 $^{\circ}$ C で 3 時間熱処理したものを汚れのモデルとした。

水晶振動子測定装置は Fig. 2 に示すとおりで、水晶振動子を、所定 pH のセーレンセンバッファ 10 ml 中に所定温度で浸し、一定時間後に DBS, C₁₂(EO)₇ をマイクロシリンジにて所定量添加し、振動数変化とアドミッタンス変化をセイコー EG&G 社製、水晶振動子化学計測システム (型式 QCA 917 A) にて測定した。なお、洗浄溶液は 10 ml を用い長さ 1 cm の撹拌子で 75 rpm の速度で撹拌した。また、市販洗剤を添加する場合は、バッファは用いないで蒸留水中に所定の洗剤を加えて測定した。

3. 結果および考察

(1) 水晶振動子法による振動数、アドミッタンス測定

これまでの実験から、電極表面に汚れ物質モデルを付着し、バッファ中に浸し所定時間後に界面活性剤を添加した時の振動数の変化を追跡して、振動数の低下は付着物質の重量が増加することを示し、逆に振動数の増加は付着物質の重量の低下、すなわち付着物の除去を示すことを確認している。共振周波数と付着物の重量の間には次のような関係が知られている²⁰⁾。

$$\Delta F = -(\Delta m / \rho_Q t A) F$$

ここで ΔF は共振周波数、 Δm は重量変化、 ρ_Q は水晶の密度、 t は水晶の厚さ、 A は電極の面積、 F は

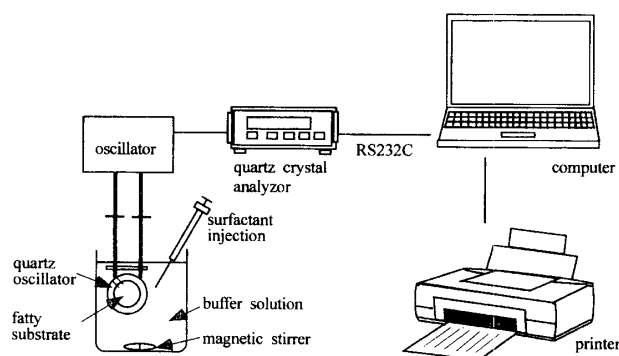


Fig. 2. Set up of quartz oscillator system

基本共振周波数を示す。今回用いた 9 MHz の振動子では $\Delta F = 0.95 \Delta m$ の関係が成立することが知られている。同時にアドミッタンスは共振抵抗の逆数に比例し、下の式が成り立つことが示されている²¹⁾。

$$\text{Adm} = 1/R = (1/2 \pi F A k^2)^{1/2} (1/\eta \rho)^{1/2}$$

ここで R は共振抵抗、 F は基本共振周波数、 A は電極の面積、 ρ は汚れの密度、 k は電気機械結合係数、 η は媒体の粘度であるがここでは試料物質を付着した水晶振動子に対する環境の実効の粘性抵抗に対応すると考える。この粘性変化には、付着成分の膨潤によりそれ自身の粘性が減少することと媒体の界面状態の変化による見かけの摩擦係数の変化の 2 つの項を含んでいると考えられる。このことを定性的に確認するために、非水溶性のポリエチレングリコール (分子量 200 万、和光純薬製) が振動子上で膨潤する過程を純水中で追跡した。Fig. 3 に見られるように振動数は減少し、アドミッタンスは増加しているが、これは水によるポリエチレングリコールの膨潤に伴う重量増加と粘性の低下によく対応している。この測定結果から、アドミッタンスの変化は膨潤が進むに従って見かけの粘度が下がると上昇し、粘度が上がると低下することが確認できた。

Fig. 4 は電極表面に TP を付着した水晶振動子を 25 $^{\circ}$ C, pH 10.5 のバッファ中に浸し、5 分後 (図中 A) に DBS を cmc の 4 倍添加した場合の測定結果である。振動数変化に注目すると、 ΔF は DBS の添加後 2 段階の低下が起こりその後緩やかな増大が確認された。このような 2 段階の低下には DBS を cmc の 2 倍添加した時も観察された。同様の 2 段階の低下は TP/非イオン界面活性剤の系でも観察されたが、ラードでは観察されなかった。最初の低下は硬い脂肪である TP ではまず表面への活性剤の吸着が起こり、続いて内部に浸透していく過程が観察されるのではないかと考えてい

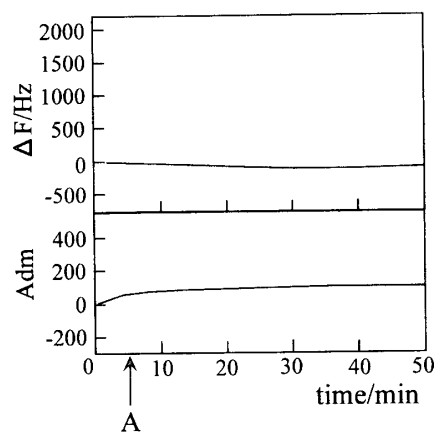


Fig. 3. Swelling of polyethylene glycol in water at 25 °C

る。このように界面活性剤が水と共に脂肪に吸収され、その層を液晶化することがCussler らによって指摘されている⁷⁾。水に親和性の高いラードでは内部への活性剤の速い浸透が観察される。このような2段階の変化は、活性剤を添加すると直ちにTP表面に活性剤が吸着された後、活性剤と水がTP内部に吸収され、重量が増加する過程の後、TPが可溶化されて電極表面から除去されていくと考えられる。除去に対応して、振動数は徐々に増加し、約30分後にはほぼ一定値になることが観察される。また、アドミッタンスは、界面活性剤の添加と共に一旦上昇し、その後界面活性剤の浸透と共に低下し、続いて、TPの除去と共に上昇する。これらの変化はそれぞれ、見かけの粘性の減少、増加および減少に対応する。ミクロスコピックな状態変化として、前に述べたように界面活性剤がTP基質表面に吸着され、続いて水と共に内部に浸透して膨潤すると共に基質が可溶化され始め、付着基質が減少していく過程が想定されるが、これらの過程に対して、振動数変化とアドミッタンス変化の挙動はよく対応している。このように汚れ基質に対する界面活性剤の働きについて、振動数とアドミッタンスの測定はお互いに補い合う情報を与えるものであろう。Fig. 4中にこれらの対応関係を試論として書き入れた。

(2) TPとPAを付着した場合の界面活性剤の添加濃度変化による振動数、アドミッタンス変化

Fig. 5は25°C, pH 10.5のバッファ中にTP, PAおよびラードを付着した水晶振動子を浸し、5分後に界面活性剤DBSをcmcの1/2から10倍添加した時の振動数変化とアドミッタンス変化を50分間測定した結果である。

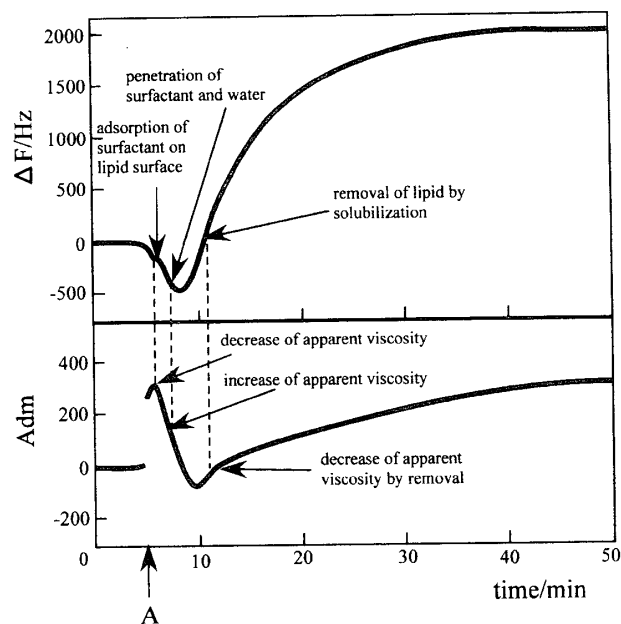


Fig. 4. Removal of tripalmitin in DBS solution at 25 °C, pH 10.5

A: addition of surfactant.

この図でまず、振動数の変化からTPとPAの除去過程を比較する。DBSをcmcの1/2添加した場合、TPでは振動数は1,200 Hz程度低下し、その後緩やかに元の値に戻る。これはまずDBSが水を伴って吸着され、続いてTPが部分的に除去される過程に対応すると考えられる。一方、アドミッタンスの変化からは付着物の粘性の増大が観察される。このことはTPの膨潤によって振動子の上下運動に対する実効的な粘性が増加したことに対応していると考えられる。一方PAではcmcの1/2量添加すると、100 Hz程度と僅かに振動数が減少した後、すぐ振動数が増加し、図の勾配から評価される除去速度もTPよりも速い。これはTPよりはるかに親水性が高いのでcmc以下の濃度のDBSでも速やかに膨潤し、続いて可溶化により除去されることを示している。cmc以下の濃度のDBSにより除去が起こることは、分子分散したDBSがPAの可溶化に働いていることを示唆している。本論文でcmc以下のDBS濃度で脂肪が水に溶解していく現象を‘可溶化’と呼ぶのは近年‘可溶化’の概念がミセルを形成しない活性剤濃度領域で、対象とする不溶解物質の溶解度が上昇する現象を含む概念に拡張されていることに基づいている²²⁾²³⁾。最近ではHanらはミセル濃度以下のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)による可溶化を報告している²⁴⁾。一方PAについてのアドミッタンス変化は振動数が極小になる時間に極小をとり続

水晶振動子による固体脂肪汚れの洗浄過程の追跡

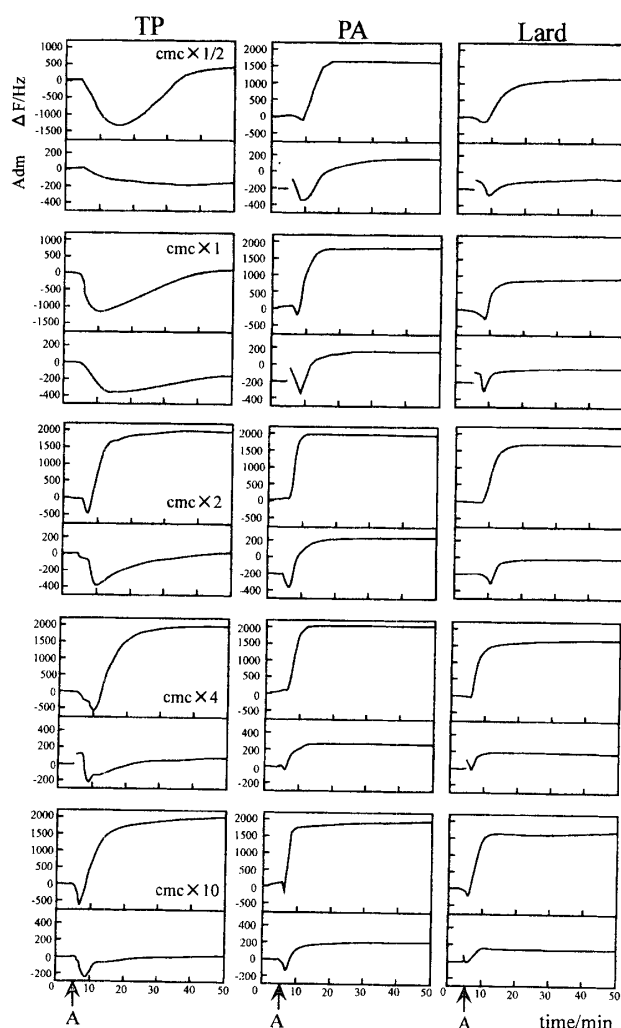


Fig. 5. Removal of tripalmitin, palmitic acid and lard in DBS solution at 25°C, pH 10.5

いて増加して元の値よりやや高い値で一定値になる。これは膨潤に伴って実効的な粘性は増大するが、PAが除去されるにつれて粘性が減少することを示している。電極の運動に対する媒体の力学的な抵抗がこの過程に従って増大、減少すると考えるのが妥当であろう。次に、DBSをcmcの2~10倍まで添加した場合にはTP、PAとも、振動数の上昇部分の勾配から評価される除去速度はほとんど変化しない。このことは、cmc以上で形成されるDBSのミセルはTP、PAの除去に直接には関与しないことを示す結果であると考えられる。ミセルは負に帯電しているが、TP、PAともにDBSの吸着によって負に帯電する。両者が負に帯電しているため、ミセルは基質から静電的に排除され近づくことができず、その除去に直接に関与することができないと考えた。今回の条件では汚れ基質/ミセル溶液の重量比は約 2×10^{-7} で極めて小さい。そこで溶

液中のミセルは除去された基質の貯蔵場とし十分な濃度がある。一方、実際の洗浄系や多量の汚れ基質を用いるモデル実験では、この量比ははるかに大きい。例えば35 l, 8 kgの洗濯機では汚れと洗浄液の重量比は、汚れが0.1%とすると約 2×10^{-4} となる。ミセル濃度が除去速度に影響するとの報告があるが⁷⁾この違いが汚れ除去の速度過程に影響するのではないかと推測される。

また、TP、PAをcmcの2~10倍のDBS濃度で除去する際のアドミッタンス変化の特徴として次のことが挙げられる。TPではアドミッタンス変化は一旦減少した後ほぼ元の値に戻るが、PAでは素早く減少した後元の値より大きな値をとる。対応する振動数変化は2,000 Hzの上昇を示しているのでTP、PA共にほぼ完全に除去されていることがわかる。従ってTP、PAのアドミッタンス変化は、ほぼ完全にバルクの脂肪が除去され、微量の脂肪が金電極表面に残っている場合、TPは水との間の実効的な粘性を下げるように働いていることになる。これを説明する一つの考えは荷電をもつTPが表面に残存するため、荷電ミセルが近づけない層ができ、実効的な粘性が下るというものである。

Fig. 6はpH 10.5のバッファ中にTP、PAおよびラードを付着した水晶振動子を浸し、5分後に $C_{12}(EO)_7$ をcmcの1/2から10倍添加し、50分間測定した結果である。TPが除去される過程では2つのことが注目される。一つはこの条件ではcmcの2倍の活性剤濃度でもTPは除去されないことであり、もう一つは勾配から評価される除去速度が活性剤濃度と共に大きくなることである。これらの特徴は、非イオン界面活性剤はTP層に吸着されるが、吸着されるだけでTPを水中に可溶化させることはなく、cmc以上の濃度で、ミセルが直接TP層からTP分子を溶解するために除去速度の活性剤濃度依存が生じると考えると説明がつく。アドミッタンスの変化の理解は基本的にDBSの場合と同じである。一方PAについては、除去はcmcから起こるが、除去速度は活性剤濃度によらずほぼ一定であるという特徴がある。これはPAの親水性が高いために非イオン界面活性剤により可溶化されるためと考えられる。しかし、PA層は負に帯電しているため、誘電率の低い活性剤ミセルは近傍に近づくことが難しく、つまりPAの場合、除去は可溶化によって起こり、活性剤ミセルは関与していないことになる。アドミッタンス変化の挙動については、DBS中と同様

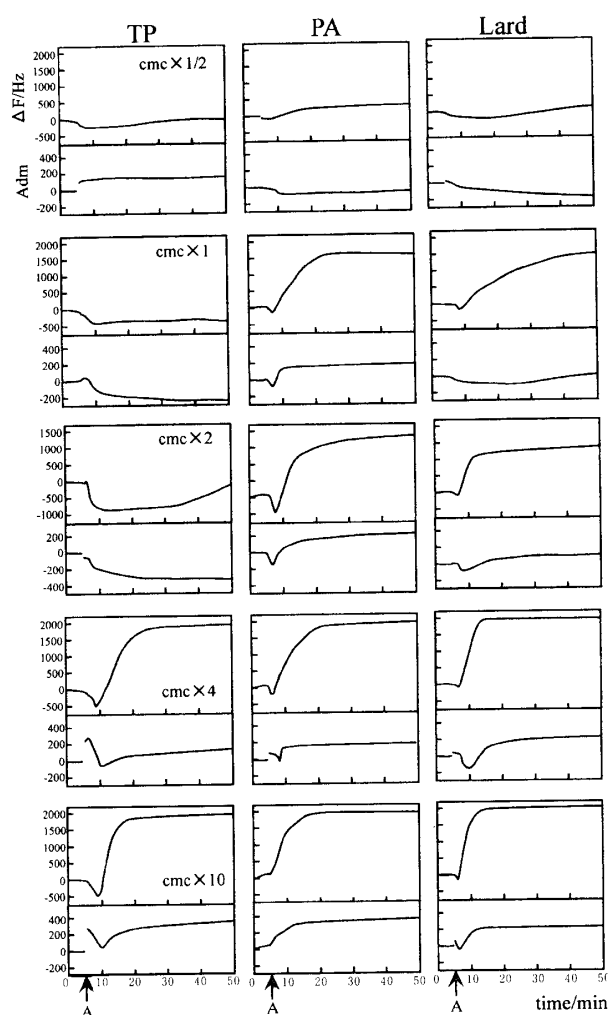


Fig. 6. Removal of tripalmitin, palmitic acid and lard in $C_{12}(EO)_7$ solution at 25°C, pH 10.5

であると解釈した。

(3) ラードを付着した場合の界面活性剤の添加濃度変化による振動数、アドミッタンス変化

次に、前述したとおり、人体の脂肪汚れに極めて脂肪酸組成が近いとされている複合脂肪のラードを水晶振動子電極表面にTP, PA 同様に四塩化炭素で溶解したものを付着し、乾燥後にモデル基質として測定に用いた。比較のために、単純脂質のTP, PA をモデル系としてTP, PA の混合比を2対8, 5対5, 8対2などに変化させ界面活性剤添加による脱離過程を経時的に測定した。しかし、PA のみの結果が、最もラードに似ていた。そこでPA とラードの振動数、アドミッタンス変化を比較し、単一成分の脂肪との除去挙動を比較検討した。

Fig. 5 のとおりPA とラードの測定値の特徴的な変化のパターンはよく似ている。まずPA, ラード共に

DBS の添加濃度がcmc の1/2 から除去される。また、PA, ラード共にDBS をcmc の1/2 添加した場合の振動数は200 Hz 程度低下し、DBS の吸着が観察されるが、DBS をcmc の2~10 倍添加した場合は、DBS 添加後の振動数の低下はほとんど観察されず、すぐに除去過程が観察された。また、アドミッタンス変化から観察される見かけの粘性は、DBS を添加した直後に一旦下り、次に増加を経て除去と共に減少することが確認された。DBS を添加した後、吸着が観察されなかったcmc の2~4 倍の場合のPA とラードの結果を比較しても、また振動数変化から吸着現象が観察されたcmc 1/2 と10 倍と比較しても、アドミッタンス変化ではPA は界面活性剤添加後、除去挙動に伴い200 Adm 上昇するが、ラードは100 Adm 上昇し、測定数値には差が認められたが、数値の上下動向は同様であった。このようにDBS を加えた際のアドミッタンスの変化は、PA とラードではほぼ同じなのでラード層は荷電を持った脂肪層としてPA と同じような挙動をしていると考えた。

また、Fig. 6 で示す $C_{12}(EO)_7$ をcmc の1/2~10 添加した場合の結果からもラードの除去パターンはTP よりPA とよく似ている。すなわちcmc×1 より高い濃度で除去されること、除去速度はcmc×2~×10 で活性剤濃度によらず、ほぼ一定である。ラードの主成分はグリセリドと脂肪酸であるが、固体状態でも親水性は高い。しかしその除去パターンは基本的に脂肪酸型すなわち荷電した脂肪酸として除去されたようである。このため、cmc×1 以上で除去が始まるが、ミセルは負に帯電した脂肪層に近づけないため、活性剤濃度を高くしてミセル量を増しても除去速度は変わらない。アドミッタンス挙動もPA の非イオン界面活性剤の場合と同様に理解できる。

(4) PA とラードを付着した場合の市販洗剤の添加による振動数、アドミッタンスの変化

これまでの実験は水晶振動子をpH 10.5 のバッファ溶液中に浸し界面活性剤を添加する方法で、振動数、アドミッタンスを測定した。実際に衣類を洗浄する場合、洗浄液中の電解質濃度はバッファ中よりはるかに低い。また、バッファ中への活性剤投入時のpH はほぼ10.5~11.0 であるが、このpH は空気中の二酸化炭素の溶解により30 分間で0.5~1.0 単位低くなることを観察した。また、市販洗剤の活性剤成分はアルキルベンゼンスルホン酸塩と非イオン界面活性剤が含まれている。モデル系と比較して実際の洗浄系について

水晶振動子による固体脂肪汚れの洗浄過程の追跡

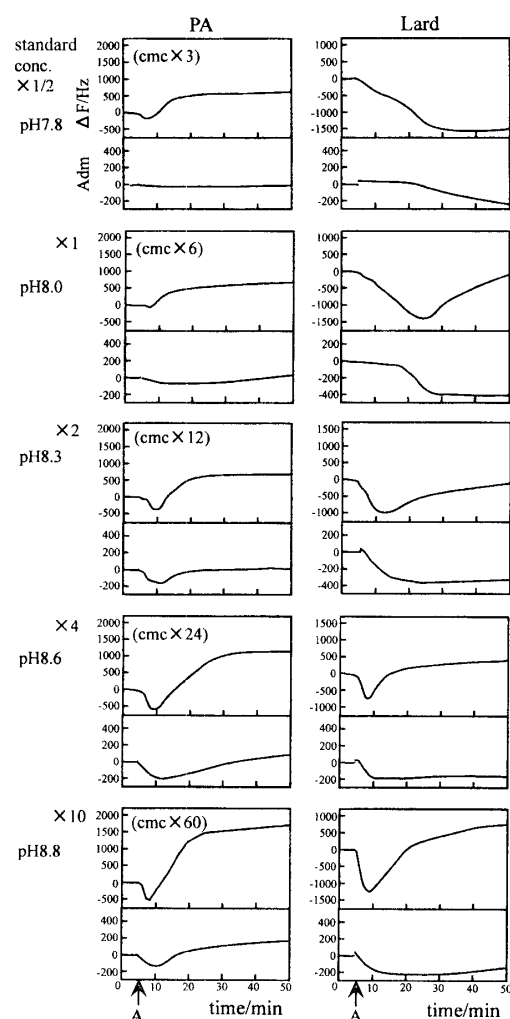


Fig. 7. Removal of palmitic acid and lard in commercial detergent A solution (containing anionic surfactant) at 25°C, pH 7.8–8.8

の知見を得る目的で二種の市販洗剤を用いて PA とラードの除去の挙動を水晶振動子法により調べた。

Fig. 7 は PA とラードを付着した水晶振動子を 25°C の蒸留水に浸し、5 分後に液体弱アルカリ性洗剤 A を標準使用量の 1/2 から 10 倍添加し、50 分間の振動数、アドミッタンス変化を測定した結果である。

PA の場合は、市販洗剤 A を添加すると $\text{cmc} \times 1 \sim 4$ では除去は不完全だが $\text{cmc} \times 10$ ではほぼ完全に除去される。除去速度は DBS 添加の場合よりかなり遅い。一方ラードの場合には添加後 10 分～30 分ゆっくりと膨潤したのち、除去が起こるが、PA と同じように $\text{cmc} \times 4$ までは部分的である。この場合の速度も DBS 添加の場合よりかなり遅い。また、アドミッタンスの変化では、PA の場合は膨潤に加えて粘性の増大が起こり、除去される場合にはこの増大がゆっくり元に戻

る。ラードの場合は市販洗剤 A を添加した後、見かけ粘性が増大したままとなる結果を得た。これは振動数変化からわかるように $\text{cmc} \times 2 \sim 10$ の洗剤溶液中ではラードは大きく膨潤するが、全部は除去されないことに対応している。このような PA とラードについての結果は DBS や $\text{C}_{12}(\text{EO})_7$ を加えた場合の挙動と全く異なる結果であるが、市販洗剤を低濃度加えた場合は、pH は 7 程度であるため、PA、ラードの中和は十分でなくある程度の膨潤状態で止まり、可溶化も起こらないと考えられる。 $\text{cmc} \times 2$ 以上でも PA の除去は部分的である。振動数とアドミッタンスの変化を対応させて観察すると一旦膨潤した PA とラードが部分的に除去されるのに対応して、見かけの粘性の増大と減少が起こっていることが見られる。

Fig. 8 は PA、ラードを付着した水晶振動子を 25°C の蒸留水に浸し、5 分後に液体中性洗剤 B を標準使用量の 1/2 から 10 倍添加し、50 分間の振動数、アドミッタンス変化を測定した結果である。PA の場合は cmc の 4 倍以下では部分的にのみ除去され、10 倍でも全部が除去されないことがわかる。一方ラードの場合は標準使用量の 1/2 の添加では、添加後 20 分で振動数が 100 Hz 程度下り、その後はほとんど変化しない。添加濃度を増すに従って、振動数の低下とその後の上昇までの時間が早くなる。また、アドミッタンスは添加後一旦極めて早く上昇した後緩やかに低下し上昇しない、つまりラードは洗剤成分によりゆっくりと膨潤する間に見かけ粘性の急激な低下とゆっくりした上昇が伴う。しかし、添加濃度 10 倍でもラードは電極表面から部分的にしか除去されない。このような市販洗剤 B についての測定結果はラードを付着した水晶振動子を pH 7 のバッファ中に浸した後 $\text{C}_{12}(\text{EO})_7$ を添加した結果とほぼ同様である。今回の条件では機械力も弱く、実際の洗浄と直接比較することはできないが、市販洗剤 A、B 共に $\text{cmc} \times 10$ でも全部のラードが除去されなかったことは、洗浄における機械力の重要性を示していると思われる。

4. 要 約

本実験では水晶振動子法を用い、固体脂肪汚れの脱離挙動の詳細を明らかにすることを目的として、TP、PA、ラードを付着した場合の振動数変化とアドミッタンス変化を測定した結果、次のことを確認した。

1) 振動数変化の測定から、脂肪汚れの除去過程において陰イオン界面活性剤では脂肪の除去にミセルが

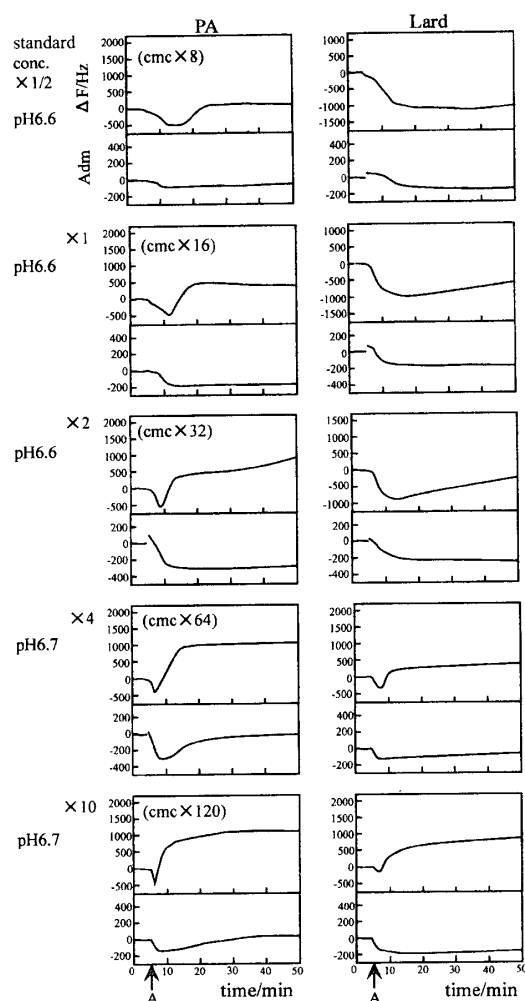


Fig. 8. Removal of palmitic acid and lard in commercial detergent B solution (containing nonionic surfactant) at 25°C, pH -7

関与しないが、非イオン界面活性剤ではミセルが除去に関与することが示唆された。

2) トリパルミチン、パルミチン酸、ラードがモデル洗浄過程でどのような状態変化を経るかを観察した結果、複合脂肪のラードはトリパルミチンよりパルミチン酸とよく似た除去挙動を示した。

3) 水溶液中での脂肪の除去過程において、アルカリ溶液中では、基質が水と界面活性剤により膨潤し、その後徐々に除去される過程が観察される。

4) 水晶振動子による脂肪の除去過程の観察において、振動数変化による重量変化から脂肪の膨潤と除去が観察され、これらに対応してアドミッタンス変化により膨潤による見かけの粘性の上昇と除去による減少が観測された。

5) 市販洗剤を添加した場合、振動数変化から脂肪

への界面活性剤と水の吸着に続いて膨潤した脂肪の部分的な除去が認められた。これに伴ってアドミッタンスも変化するが、これは見かけ粘性の減少-増加-減少に対応する変化であった。この変化は活性剤の吸着-浸透による膨潤-脂肪の部分的な除去に対応すると考えた。

6) 2種の市販洗剤について、両者による洗浄過程と洗浄力の違いを見ることができた。洗剤に含まれる界面活性剤の種類と汚れの種類によって、脂肪を除去する量が弱アルカリ性洗剤の方が中性洗剤より大きい。いずれの場合も、洗剤の存在下でPAやラードがまず膨潤した後に部分的な除去が起こる。この状態で機械力の寄与により汚れが除去されることが示唆された。

引用文献

- 1) 小ノ澤治子, 下村久美子, 小見山二郎: 水晶振動子によるタンパク質除去過程の追跡, 家政誌, **45**, 393-401 (1994)
- 2) Shimomura, K., Onozawa, H., and Komiyama, J.: Protein Soil Release Using Protease as Monitored with a Quartz Crystal Microbalance, *Textile Res. J.*, **67**, 348-353 (1997)
- 3) Ginn, M.E., and Harris, J.C.: Correlation between Critical Micele Concentration, Fatty Soil Removal, and Solubilization, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 605-609 (1961)
- 4) Carroll, B.J.: The Kinetics of Solubilization of Nonpolar Oils by Nonionic Surfactant Solution, *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 126-135 (1976)
- 5) Ogino, K., Abe, M., and Takeshita, N.: A Study of the Solubilization of Polar Oily Materials by Sodium Dodecyl Sulfate, *Bull. Chem. Sci., Jpn.*, **49**, 3679-3683 (1976)
- 6) 川瀬徳三, 山田 薫, 藤井富美子, 皆川 基: 硫酸ドデシルナトリウムによる脂肪酸汚れの洗浄, 油化学, **40**, 126-132 (1991)
- 7) Shaeiwitz, J.A., Chan, A. f-C., Cussler, E.L., and Evans, D.F.: The Mechanism of Solubilization in Detergent Solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **84**, 47-56 (1981)
- 8) Scheung, D.R., and Hsieh, J.C.L.: Detergency of Nonionic Surfactants toward a Solid Hydrocarbon Soil Studied by FT-IR, *Langmuir*, **4**, 1277-1283 (1988)
- 9) Scheung, D.R.: Detergency of a Nonionic Surfactant toward Tristearin Studied by FT-IR, *Langmuir*, **6**, 312-317 (1990)
- 10) Engstrom, S., and Backstrom, K.: Ellipsometry as a Tool to Study Detergency at Hard Surfaces, *Langmuir*, **3**, 568-574 (1987)
- 11) Malmsten, M., and Lindman, B.: Ellipsometry Studied of Hard Surfaces. Relation to the Spontaneous

水晶振動子による固体脂肪汚れの洗浄過程の追跡

- Curvature of the Surfactant Monolayer, *Langmuir*, **5**, 1105-1111 (1989)
- 12) Cox, M.F.: Surfactants for Hard-Surface Cleaning: Mechanisms of Solid Soil Removal, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 559-565 (1986)
 - 13) Weerawardena, A., Drummond, C.J., Caruso, F., and McCormick, M.: Real Time Monitoring of the Detergency Process by Using a Quartz Crystal Microbalance, *Langmuir*, **14**, 575-577 (1998)
 - 14) Weerawardena, A., Drummond, C.J., Caruso, F., and McCormick, M.: A Quartz Crystal Microbalance Study of the Removal of Solid Organic Soils from a Hard Surface in Aqueous Surfactant Solution, *Colloids Surf. A*, **146**, 185-197 (1999)
 - 15) Shimomura, K., Onozawa, H., Komiyama, J., and Sehata, A.: Lipid Detergency Processes as Observed by the Quartz Microbalance Method, *Textile Res. J.* (in press)
 - 16) 藤谷 健, 油性汚れの空気酸化とその洗浄—その有機化学的基礎—, 第 27 回被服整理学夏季セミナー講演要旨集, 3-12 (1994)
 - 17) 『脂肪酸 コレステロール ビタミン成分表』, 日本食品医歯薬出版(株), 東京, 26-27 (1990)
 - 18) James, A.T., and Wheatley, Y.R.: Studies of Sebum, *Biochem. J.*, **63**, 269-273 (1956)
 - 19) D'Alonzo, R.P., Kozarek, W.J., and Wade, R.L.: Glyceride Composition of Processed Fats and Oils as Determined by Glass Capillary Gas Chromatography, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **59**, 292-295 (1982)
 - 20) Okahata, Y., Kimura, K., and Ariga, K.: Detection of the Phase Transition of Langmuir-Blodgett Films on a Quartz Crystal Microbalance in an Aqueous Phase, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9190-9194 (1989)
 - 21) 村松 宏: 生物電気化学センサーの評価法・測定例(2), 電化誌, **63**, 994-998 (1995)
 - 22) Hyers, D.: *Surfactants, Interfaces and Colloids*, VCH, New York, 336-347 (1991)
 - 23) Moroi, Y.: *Micelles, Theoretical and Applied Aspects*, Plenum Press, New York, 167-181 (1992)
 - 24) Han, B., Yang, G., and Yan, H.: Structural and Thermodynamic Properties of Solutions of Butane in Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate. A Study Using Neutron Scattering and Solubility Measurements, *J. Colloid Interface Sci.*, **218**, 145-151 (1999)