



【一般論文／Transaction】

ATR-赤外分光法を用いた汚れ成分の洗浄度の直接定量解析

井坂 歩美^{*1}・大橋 貴子^{*1}・小泉 文佳^{*1}・藤原 瑛右^{*2}・安藤 慎治^{*2}・葛原亜起夫^{*1, #}

^{*1}東京家政大学 家政学部

^{*2}東京工業大学 物質理工学院

Direct Quantitative Analysis on Detergency of Soil Components Using ATR-FT/IR

*Ayumi Isaka^{*1}, Takako Ohashi^{*1}, Fumika Koizumi^{*1}, Eisuke Fujiwara^{*2},
Shinji Ando^{*2}, and Akio Kuzuhara^{*1, #}*

^{*1}Department of Costume and Clothing Science, Faculty of Home Economics, Tokyo Kasei
University, 1-18-1, Kaga, Itabashi-ku, Tokyo 173-8602, Japan

^{*2}Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology 2-12-1-E4-5,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

Abstract: To develop a novel spectroscopic method for quantitative evaluation of detergency, attenuated total reflection (ATR)-FT/IR spectroscopy was applied for quantitative analysis of oil- and protein-based soil components adhering to cotton fibres without precedent extraction procedure. In addition, influence of washing time and mechanical action on the detergency of soap (sodium salt of fatty acid) for soils on clothing was examined by using this method. In particular, oil- and protein-based soil contents can be separately estimated using relative intensities of their characteristic IR bands of CH₂ and CH₃ stretching (2930 and 2850 cm⁻¹) and Amide I (1650 cm⁻¹), respectively. In case of washing at a rotation rate of 60 rpm, no change was observed for the detergency of oil-based component between 1 and 15 min, whereas the detergency of protein-based component slightly increased over 10 min. By contrast, in case of washing at 120 rpm, the detergency of two soil components remarkably increased with an increase of washing time. By using ATR-FT/IR method, oil- and protein-based soil components attached to the same surface of a wet-type artificially soiled fabric can be directly and separately quantified at the same time.

(Received 29 May, 2020; Accepted 30 March, 2021)

1. 緒 言

繊維の洗浄力評価に供される試料には、一般に数種類の油性汚れ、タンパク質汚れ、固体粒子汚れを人工的に付着させた湿式人工汚染布が使用され、また洗浄率の評価方法としては、人工汚染布の洗浄前後の光学的な表面反射率を測定してケルカ-ムンク係数(*K/S* 値)を用いる方法が知られている[1]。この方法は簡便なため広く用いられるが、有色汚れ、すなわち固体粒子汚れに対する洗浄効果のみに対象が限定される。

一方、有色成分を有さない無色の油性汚れの洗浄力評価は、油性汚れ成分のソックスレー抽出[2]、及びガスクロマトグラフィー[3]や液体クロマトグラフィー[4]などの分析機器による油性成分の定量化が一般的に行われているが、試料の前処理や機器の測定操作が煩雑であることが課題として挙げられる。一方、

Tsunesada ら[5]は、繊維に付着した油性成分を有機溶剤で抽出し、エステル結合を含む油性物質と脂肪酸を Attenuated Total Reflection (ATR)-フーリエ変換赤外分光(FT/IR)に基づいて定量する方法を提案しているが、抽出操作が煩雑であることが同様の課題として挙げられる。これに対して Gotoh ら[6]は、油性汚れの指示プローブとして油溶性色素を混合した汚染布を作製し、表面反射率を間接的に測定して、冒頭で述べた手法と同様に *K/S* 値を用いて超音波洗浄の洗浄力を評価している。しかしこの方法は、油溶性色素のみが選択的に除去される可能性を排除できないことから、指示プローブを用いない直接的かつ定量的な油性汚れ成分の新たな洗浄率の評価手法が求められている。

タンパク質汚れ成分の分析方法としては、ローリー法[7]やピシニコニン酸法[8]、ケルダール法[9]、ビウレット法[10]などがあるが、これらの方法は一般に

corresponding author: Akio Kuzuhara (E-mail: kuzuhara-a@tokyo-kasei.ac.jp)

繊維に付着したタンパク質成分を抽出したのち、定量化する方法であるため、煩瑣な操作が必要となる。また、Oyaら[11]は、タンパク質汚れとしてヘモグロビン(色素を含有)を付着させた綿布帛を用いて表面反射率を測定し、 K/S 値を用いてヘモグロビンの洗浄率を算出している。しかしながら、湿式人工汚染布に付着した油性汚れ、およびタンパク質汚れ成分の洗浄率を直接的かつ定量的に解析可能な評価手法は、これまでに考案されていないのが現状である。

そこで本研究では、汚れ成分のうち油性汚れ及びタンパク質汚れを直接的かつ定量的に解析するための新規洗浄評価方法の開発を目的として、ATR-FT/IR 法を用いて人工汚染布表面に付着した各種汚れ成分の定量分析を行い、洗浄機の機械力及び洗浄時間の違いによる各種汚れ成分の洗浄率の評価を行ったので報告する。

2. 実験

2.1 試料・試薬

人工汚染布として、(財)洗濯科学協会から購入した湿式人工汚染布(綿 100% 布帛: 5 cm×5 cm)を使用した。Table 1 に湿式人工汚染布の污垢成分を示す。湿式人工汚染布には、衣類の汚れとなる皮脂、タンパク質、固体粒子などの汚れ物質(オレイン酸、トリオレイン、コレステロールオレート、流動パラフィン、スクアレン、コレステロール、ゼラチン、赤黄色土、カーボンブラック)が付着されている。補助布として、綿ポリエステル混紡布帛(5 cm×5 cm)を使用した。また、洗濯用石けんとして、脂肪酸ナトリウム 99% 配合のシャボン玉スノール(株式会社シャボン玉本舗)を、洗浄水として純水製造装置(WG222: ヤマト科学)により製造したイオン交換水を使用した。

2.2 洗浄方法

イオン交換水 1 L にシャボン玉スノール 1.167 g を溶解させることにより、洗浄液(標準使用量: 35 g/

30 L)を調製した。上記洗浄液に人工汚染布 5 枚と補助布を浸漬し、ターゴトメーター(Ueshima MS-1801)を用いて、回転数 60 rpm 及び 120 rpm、水温 25℃、洗浄時間 1 分、5 分、10 分、および 15 分、の条件下で洗浄を行った。ここで、洗浄液の浴比は 5.0×5.0 cm に裁断した補助布(綿ポリ混紡)を加え、1:30 となるよう調整した。洗浄後、すすぎ 1 分を 2 回行い、電気洗濯機(日立製 電気洗濯乾燥機 NW-7P5)にて 1 分間の脱水を行った。最後に、中温に設定したアイロン(パナソニック製・スチームアイロン NI-WL 404-P 型)を用いて、キムタオルに挟んで布帛のしわを伸ばした。

2.3 測定方法

2.3.1 実体顕微鏡観察

未洗浄の湿式人工汚染布表面をデジタルマイクロスコープ(株)ハイロックス製、CX-5040SZ)を用いて、200 倍で観察した。

2.3.2 表面反射率の測定

湿式人工汚染布を、測定前に予め、20℃、65% RH に設定した恒温恒湿器(ISUZU HP-102)にて 24 時間保存した後、表面反射率計(東京電色株式会社 TR-1000 D)を用いて、洗浄前の表面反射率(特性波長 530 nm)を表裏 2 回ずつ測定した。次いで、洗浄後の湿式人工汚染布の表面反射率を表裏 2 回ずつ測定し、洗浄前後の表面反射率をケルカ-ムンクの式(1)を用いて K/S 値に換算し、式(2)を用いて洗浄率を算出した。

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

$$\text{洗浄率 } D \% = \frac{\left(\frac{K}{S}\right)_s - \left(\frac{K}{S}\right)_w}{\left(\frac{K}{S}\right)_s - \left(\frac{K}{S}\right)_o} \times 100 \quad \text{.....(2)}$$

ここで、 R は表面反射率、 $\left(\frac{K}{S}\right)_o$ 、 $\left(\frac{K}{S}\right)_s$ 、 $\left(\frac{K}{S}\right)_w$ はそれぞれ原白布、人工汚染布、(洗浄前)、人工汚染布(洗浄後)の $\frac{K}{S}$ 値である。

2.3.3 ATR-FT/IR スペクトル

洗浄前後の人工汚染布表面の ATR-FT/IR スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計(日本分光(株)製、JASCO FT-6100)を用いて、1 回反射(入射角 45°)、ATR 法(Ge プリズム)により、真空条件下にて観測した。赤外光の検出には MCT(HgCdTe)検出器を用いて、分解能 4 cm⁻¹、積算回数 64 回、800~4000 cm⁻¹ の波数範囲において測定を行った。MCT の測定可能な波数範囲は、3500~700 cm⁻¹ であり、低波数(長波長)であるほど指数関数的に従って感度が増加することを考慮すると、アミド I バンドの測定感度は、油性汚れ成分由来のピークに比較して高い。また、各試料の異なる 3 箇所でスペクトルを測定し、これらの平均をとることにより、再現性の高いスペクトルが得られることを確認した。未洗浄布帛における油性汚れ成分由来のピーク面積強度の変動係数(CV 値)は 1.0%、

Table 1 Soil components of wet-type artificially soiled fabric.

Component			Composition (%)
Organic components	Oily soil components	Oleic acid	28.3
		Triolein	15.6
		Cholesterololeate	12.2
		Liquid paraffin	2.5
		Squalene	2.5
		Cholesterol	1.6
	Protein component	Gelatin	7.0
Inorganic components		Inorganic dirt (clay)	29.8
		Carbon black	0.5

また未洗浄布帛におけるアミド I バンドのピーク面積強度の CV 値は 4.4% とどちらも良好な測定精度を示したことから、油性汚れ成分、およびタンパク質汚れ成分は、布帛表面に平均的に分布していると推測される。なお、固体粒子汚れ成分である赤黄色土(29.8%)、カーボンブラック(0.5%)は、直径 5~20 μm の粒子として布帛上の糸間や不規則な空間部分に埋蔵、トラップされて不均一に分布して付着しており、その占有面積も全体の 5% 以下と低い(Fig. 1)。これに対して、油性汚れ成分やタンパク質汚れ成分は、布帛中に含浸して平均的に存在しており、ATR-FT/IR の測定領域が直径 2 mm の範囲であることを考慮すると、これらの固体粒子汚れが、布帛に含浸した油性汚れ、およびタンパク質汚れの ATR-FT/IR スペクトルに影響を与えることはほぼないと推測される。ここで、湿式人工汚染布の厚みが 309 μm であるのに対して、今回の ATR 装置(IRE プリズム: Ge 結晶, 入射角: 45 度, 一回反射)を用いた測定の場合、試料の最表面から 0.22~0.44 μm の深さまでのスペクトルを主として検出している(波数 3000 cm^{-1} および 1500 cm^{-1} におけるエバネッセント波の滲み込み深さ(計算値)は、それぞれ 0.22 μm , 0.44 μm である)。

各布帛の ATR-FT/IR スペクトルは、綿布帛の最大ピークである 1057.8 cm^{-1} の吸収強度で規格化し、油性汚れ成分由来の吸収帯とタンパク質汚れ成分由来の吸収帯(アミド I バンド)のそれぞれの面積強度から(3)式により相対強度を、また(4)式により洗浄率を算出した。ここで、2800~3000 cm^{-1} における各布帛の油性汚れ成分由来のピーク面積強度を、波形分離解析ソフトウェア(Fityk)を用い、吸収波形を Lorentz 曲線と仮定することにより算出した。また、原白布においても、2800~3000 cm^{-1} に綿由来の吸収帯が観測されたため、同様の方法で原白布の綿由来の面積強度を求め、未洗浄布帛・洗浄布帛の面積強度から原白布の面積強度を減算した値を相対強度の比較に使用した。なお、人工汚染布に付着している油性汚れ成分が 63% であるのに対し、タンパク質汚れ成分(ゼラチン)は 7% と少ないこと、またゼラチン由来の C-H 伸縮振

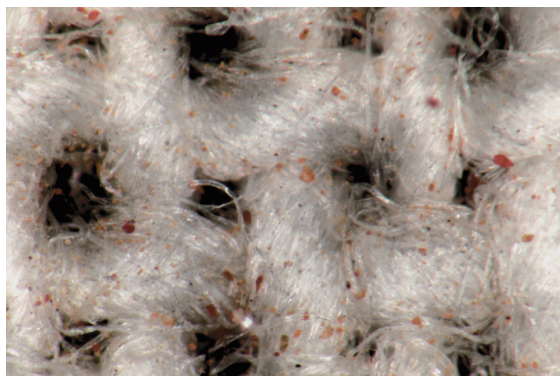


Fig. 1 Photomicrograph ($\times 200$) of the artificially soiled fabrics.

動のピーク強度はアミド I バンドに比較してほとんど検出されなかったことから、タンパク質汚れ由来の C-H 結合による吸収の寄与は全体の 5% 以下と少なく、油性汚れ成分由来の C-H 結合による吸収には影響しないと推定される。

さらに、1480~1800 cm^{-1} におけるタンパク質汚れ成分由来のアミド I バンドの面積強度は、波形分離解析ソフトウェアを用い、吸収波形を Gauss 曲線と仮定することにより算出した。このように、裾の広がり小さな吸収帯には Gauss 曲線を、先に述べた油性汚れ成分由来に代表される裾の広がりが大きな吸収帯には Lorentz 曲線を適用した。

$$\text{相対強度} = \frac{B}{A} \quad \text{..... (3)}$$

$$\text{洗浄率 (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad \text{..... (4)}$$

ここで、 A は未洗浄布帛のピーク面積強度、 B は各洗浄布帛のピーク面積強度である。

2.3.4 GC-FID による油性汚れ成分の定量化

洗浄前後の湿式人工汚染布 3 枚を 50 mL 遠沈管に採取し、クロロホルム 30 mL を加えて超音波(超音波洗浄機 ASU-20D, アズワン株式会社製)を 5 分間照射し、付着成分を抽出した。抽出液を回収後、残った試料について同様の抽出操作を 1 回繰り返し、各抽出液を 0.45 μm PTFE フィルターでろ過した。なお、ブランク試験として汚れ未付着の原白布に対しても同様の操作を行った。また標準溶液として、スクワレンをクロロホルムに溶解し、適宜希釈したものを調製した。各抽出溶液を以下の測定条件にて、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化型検出器(GC-FID)分析を行った。GC は、Agilent-6850GC(アジレント・テクノロジー製)、検出器に FID を使用した。カラムは、DB-1 HT(100% ジメチルポリシロキサン, 30 m $\times$ 0.25 mm i.d., 膜厚: 0.1 μm)を使用し、注入口温度、及び検出器温度は 340 $^{\circ}\text{C}$ 、カラム温度は、80 $^{\circ}\text{C}$ で 3 分保持した後、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 300 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、30 分保持した。キャリアガスは He(1.0 mL/min)を使用し、スプリット比 20:1、注入量 1 μL にて測定した。GC-FID クロマトグラムから得られた原白布由来の検出ピークを除くすべての検出ピーク面積を合算し、布帛に付着した油性汚れ成分量は、スクワレン標準溶液を用いて換算定量化した。

3. 結果と考察

3.1 固体粒子汚れの洗浄性

まず、従来の洗浄力評価方法である表面反射率を用いて洗浄時間と機械力(剪断力)が及ぼす固体粒子汚れ

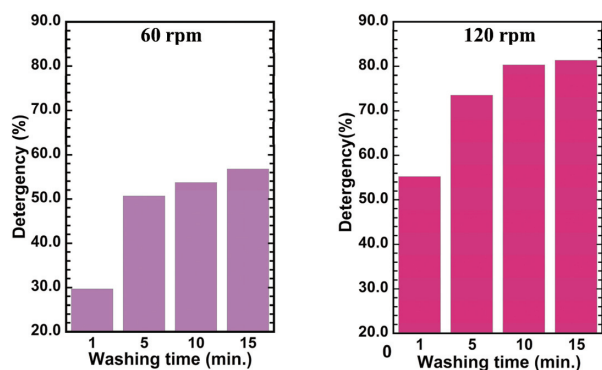


Fig. 2 Relationship between detergency of inorganic components and washing time at 60 and 120 rpm for 1-15 min (using surface reflectance).

の洗浄性への影響について究明を行った。回転数 60 rpm, 120 rpm における固体粒子汚れの洗浄率と洗浄時間との関係を Fig. 2 に示す。

どちらの回転数の場合も、洗浄時間が長くなるにつれて洗浄率が向上した。また、洗浄時間 5~10 分で一定値に近づいたことから、固体粒子汚れに対しては、10 分以上の洗浄を行っても洗浄効果が得られないことが示唆された。さらに、120 rpm における洗浄率は 60 rpm と比較して著しく向上した。このことから洗浄機の機械力を強化することで、固体粒子汚れの洗浄率を向上されることが確認できた。

3.2 湿式人工汚染布の ATR-FT/IR スペクトル

綿白布(原白布)及び 60 rpm で洗浄した各布帛の ATR-FT/IR スペクトルを Fig. 3 に示す。ここで、各洗浄布帛のスペクトル(波数領域 800~4000 cm^{-1})を綿の最大ピークである 1057.8 cm^{-1} の吸収強度で規格化した。油性汚れ成分由来の 2 つの吸収帯(CH_3 伸縮バンド, および CH_2 伸縮バンド)は、2930 cm^{-1} および 2850 cm^{-1} 付近に観測され、一方タンパク質汚れ成分由来の吸収帯(アミド I)は 1650 cm^{-1} に観測された。未洗浄汚染布のそれぞれのピーク強度は、洗浄時間が長くなるにつれて低下し、原白布の吸収強度に近づくことが判明した。この結果から、本解析手法により、同一綿布帛の表面に付着した油性汚れ成分、及びタンパク質汚れ成分を溶剤抽出のような前処理を施すことなく、直接的かつ同時に同定できることが明らかとなった。

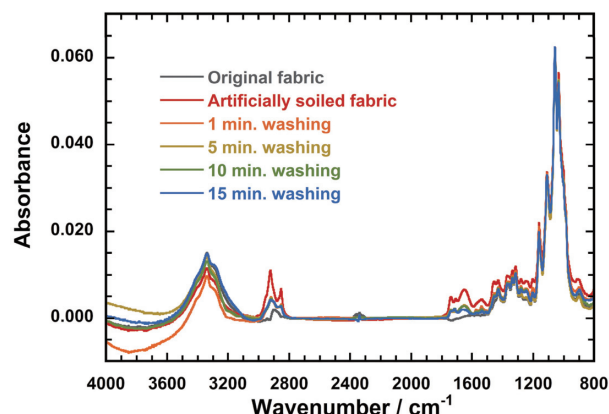


Fig. 3 ATR-FT/IR spectra of the original cotton fabric and the artificially soiled fabrics washed at 60 rpm for 1-15 min.

3.2.1 ATR-FT/IR による相対強度と GC-FID による油性汚れ成分量との相関

次いで、本解析手法の測定精度を確認するために、120 rpm で洗浄時間を 1 分、15 分と変化した同一ロット・同一試料の湿式人工汚布帛を用いて、ATR-FT/IR 法による油性汚れ成分の相対強度と GC-FID による油性汚れ成分量との比較を行った。Table 2 に ATR-FT/IR 法で観測した油性汚れ成分の相対強度と GC-FID で定量した布帛 1 枚当りの油性汚れ成分量を示す。ATR-FT/IR で観測した油性汚れ成分の相対強度は、GC-FID で定量した油性汚れ成分量と良好な直線関係($R^2=0.972$)を示したことから、ATR-FT/IR 法による油性汚れ成分の測定精度は十分に確保されていると判断できる。また、未洗浄布帛におけるタンパク質汚れ成分由来のアミド I バンドのピーク面積強度($N=3$, 0.478 ± 0.0212)が、油性汚れ成分由来の C-H 伸縮振動のピーク面積強度($N=3$, 0.419 ± 0.00420)と同等以上であることから、タンパク質汚れ成分の測定精度は確保されていると判断できる。

回転数 120 rpm における洗浄時間が 15 分の場合、ATR-FT/IR から算出した油性汚れの相対強度(0.13)は、GC-FID 法から算出した油性汚れの相対付着量(0.26)に比較して低く検出された。これに対して、洗浄時間が 1 分の場合、ATR-FT/IR から算出した油性汚れの相対強度(0.51)は、GC-FID 法から算出した油性汚れの相対付着量(0.48)と精度良く一致したことがか

Table 2 Oil-based soil content estimated from the GC-FID analysis and relative intensities of oil-based soil led from ATR-FT/IR analysis for the original cotton fabrics, and the artificially soiled fabrics washed at 120 rpm for 0-15 min.

Cotton Fabrics	Washing time (min)	GC-FID Analysis Oil-based soil content (mg/a sheet)	ATR-FT/IR Analysis Relative intensity of oil-based soil
Wet-type	0	2960	1.00
artificially	1	1430	0.53
soiled fabrics	15	780	0.13
Original fabric	—	0	0

ら、油性汚れの除去率が高くなるにつれて、両者の評価値が乖離傾向にあることが示唆された。この原因として、湿式人工汚染布の厚みが309 μm であるのに対して、今回のATR装置による測定では、最表面から0.22~0.44 μm の滲み込み範囲のスペクトルを検出していることに起因していると推測される。すなわち、洗浄時間が15分の場合、人工汚染布の表面部位においては油性汚れ成分が除去されているのに対し、内部においては、油性汚れが除去されずに残存している可能性を示唆している。したがって、ATR-FT/IR から算出した油性汚れの相対強度は、人工汚染布の表面部位に対する油性汚れ成分の付着状態を反映した結果と捉えることができる。

3.2.2 油性汚れ成分の洗浄性

Fig. 4に原白布及び60 rpmで洗浄時間を1, 5, 10, 15分と変化させた人工汚染布のATR-FT/IRスペクトル(油性汚れ成分が観測される波数領域の拡大)を示す。オレイン酸、トリオレイン、流動パラフィン、コレステロール等の油性汚れ成分由来の2つの吸収帯は2930 cm^{-1} および2850 cm^{-1} 付近に観察され、これらピークは、洗浄時間1分で急激に減少するとともに、5分以降は極めて緩やかに減少することが判明した。

Fig. 5に綿布帛(原白布)及び120 rpmで洗浄時間を1, 5, 10, 15分と変化させた人工汚染布のATR-FT/IRスペクトルを示す。洗浄時間が長くなるにつれて人工汚染布中に付着した2つの油性汚れ成分由来のピーク強度が低下し、60 rpm (Fig. 3)のピーク強度と比較して、より短時間で原白布のスペクトル形状に近づいた。

次に、油性汚れ由来のピーク面積強度を算出し、洗浄時間に対する相対強度の比較を行った。Table 3に1~15分間、回転速度60 rpm及び120 rpmで洗浄した布帛表面における油性汚れ成分由来の相対強度を示す。ここで、未洗浄布帛(洗浄時間0分)における油性汚れ由来成分の強度を基準(1.0)とした。どちらの回

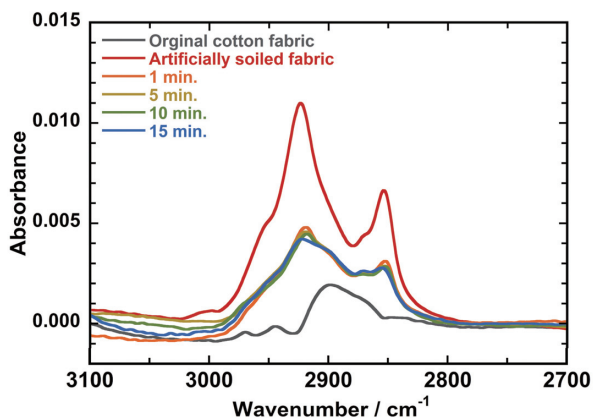


Fig. 4 Oil-based soil band region (2700~3100 cm^{-1}) of the ATR-FT/IR spectra of the original cotton fabric and the artificially soiled fabrics washed at 60 rpm for 1-15 min.

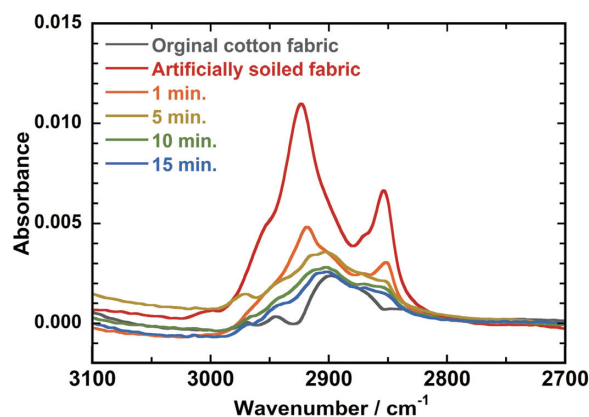


Fig. 5 Oil-based soil band region (2700~3100 cm^{-1}) of the ATR-FT/IR spectra of the original cotton fabric and the artificially soiled fabrics washed at 120 rpm for 1-15 min.

転数ともに洗浄時間1分においては相対強度に変化が見られないものの、120 rpmで洗浄した場合は、洗浄時間が長くなるにつれて油性汚れ成分由来の2つのピーク強度が減少した。一方、60 rpmで洗浄した場合、洗浄時間1~15分で相対強度が一定であったことから、回転速度の違いにより洗浄時間に対する油性汚れの洗浄性が大きく異なることが判明した。さらに、120 rpmにおける洗浄率は、60 rpmのそれと比較して著しく向上した。このことから、油性汚れに対する洗浄力も洗浄機の機械力の強化により向上することが確認できた。

Table 3 Relative intensities of the oil-based soil band region of the artificially soiled fabrics washed at 60 and 120 rpm for 0-15 min.

Washing time (min)	60 rpm	120 rpm
0	1.00	1.00
1	0.35	0.34
5	0.36	0.28
10	0.34	0.14
15	0.34	0.076

3.2.3 タンパク質汚れ成分の洗浄性

ここではタンパク質汚れ成分の洗浄性を評価するため、1650 cm^{-1} に観測されるアミドIバンドのピーク面積強度に着目して解析を行った。

Fig. 6に綿白布(原白布)及び60 rpmで洗浄時間を1, 5, 10, 15分と変化させた人工汚染布のATR-FT/IRスペクトル(タンパク質汚れ成分が観測される波数領域の拡大)を示す。また、Fig. 7に綿白布(原白布)及び120 rpmで洗浄時間を1, 5, 10, 15分と変化させた人工汚染布のATR-FT/IRスペクトル(タンパク質汚れ成分が観測される波数領域の拡大)を示す。60 rpmで洗浄した場合、未洗浄汚染布のアミドIバンドピークに対し、洗浄時間1分でピーク強度が劇的

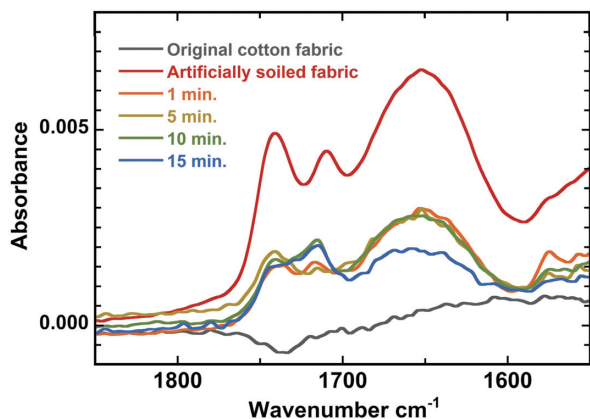


Fig. 6 Protein-based soil band region ($1550\sim 1850\text{ cm}^{-1}$) of the ATR-FT/IR spectra of the original cotton fabric and the artificially soiled fabrics washed at 60 rpm for 1-15 min.

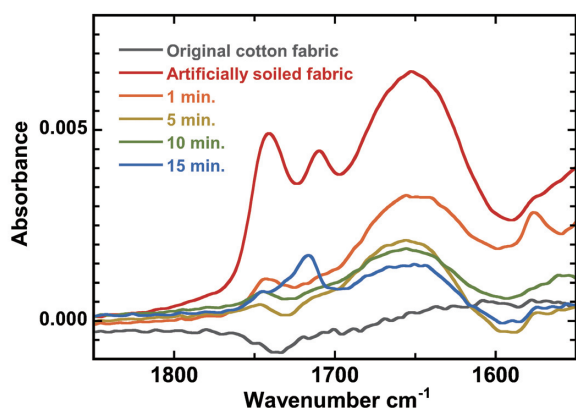


Fig. 7 Protein-based soil band region ($1550\sim 1850\text{ cm}^{-1}$) of the ATR-FT/IR spectra of the original cotton fabric and the artificially soiled fabrics washed at 120 rpm for 1-15 min.

に低下するものの、5分、10分の時点ではスペクトルに大きな変化は観測されなかった。しかし、15分ではスペクトル形状がより原白布に近づいた。一方、120 rpmで洗浄した場合、洗浄時間が長くなるにつれ、アミドIバンドのピーク強度が徐々に低下することが観測された。

次に、タンパク質汚れ成分由来のアミドIバンドのピーク面積強度を算出し、洗浄時間に対する相対強度比較を行った。Fig. 8に人工汚染布のATR-FT/IRスペクトル(タンパク質汚れ成分が観測される波数領域の拡大)のカーブフィッティングを示す。4つのピークが存在すると仮定し、ピーク位置と半値幅を固定し、吸収波形をGauss曲線と仮定することにより算出した。実測スペクトルと計算スペクトルは、比較的良好に一致していることから、タンパク質汚れ成分由来のアミドIバンドの面積強度が精度よく定量できることがわかる。

Table 4に1～15分、60及び120 rpmで洗浄した布帛表面におけるアミドIバンドの相対強度を示す。ここで、未洗浄布帛(洗浄時間0分)の強度を基準(1.0)

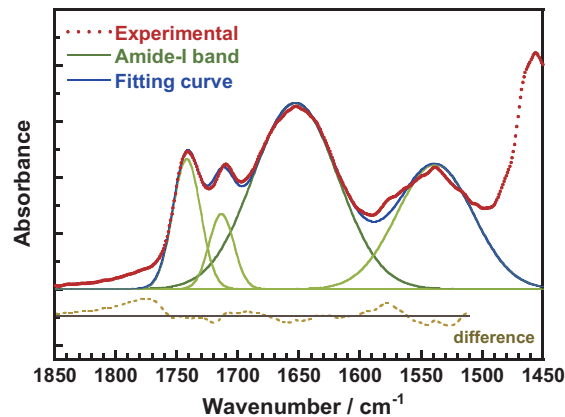


Fig. 8 Curve-fitting of the protein-based soil band region ($1440\sim 1850\text{ cm}^{-1}$) of the ATR-FT/IR spectrum of the artificially soiled fabrics. Experimental: experimental ATR-FT/IR spectrum; Fitting curve: Calculated spectrum consisting of four absorption components.

Table 4 Relative intensities of Amide I band of the artificially soiled fabrics washed at 60 and 120 rpm for 0-15 min.

Washing time (min)	60 rpm	120 rpm
0	1.00	1.00
1	0.43	0.51
5	0.42	0.28
10	0.42	0.28
15	0.30	0.20

とした。洗浄時間1分において、60 rpmの相対強度は120 rpmに比して低かったが、5分以降では後者が前者に比較して低下した。また、60 rpmの場合、1～10分の相対強度は一定であったが、120 rpmでは、5～10分の相対強度が一定であったことから、回転数の違いにより、洗浄時間に対するタンパク質汚れの洗浄性が異なることが判明した。さらに、15分においてアミドIバンドの相対強度がさらに低下した。このことは、99% 脂肪酸ナトリウム配合の洗濯用石けんを用いて、多成分の汚れ成分が付着している湿式人工汚染布を洗浄した場合、タンパク質汚れの除去に時間を要することを示唆している。

3.3 同一綿布帛上に付着した3種類の汚れ成分の洗浄率

次いで、同一綿布帛上に付着した3種類の汚れ成分の洗浄率の比較を行った。表面反射率を測定してケルカ-ムンク係数(K/S 値)から算出した洗浄率は、汚れの付着量との間に良好な直線関係があることが知られている[12]。また、ATR-FT/IR法で観測した油性汚れ成分の相対強度と油性汚れの付着量との間に、低濃度域を除き良好な直線関係が得られたこと、タンパク質汚れに固有のアミドIバンドの面積強度が油性汚

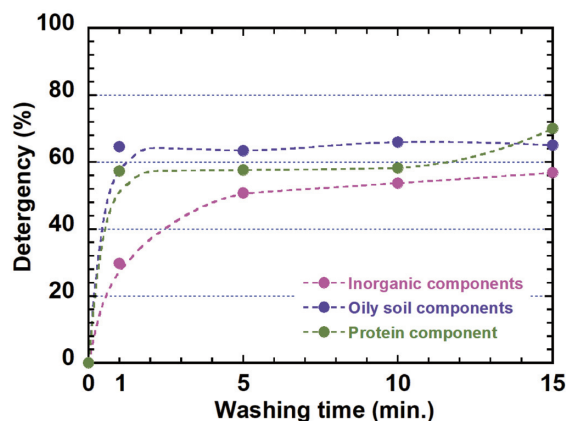


Fig. 9 Relationship between detergency and washing time for three soil components on the artificially soiled fabrics washed at 60 rpm for 1-15 min.

れ成分に特徴的な C-H 伸縮振動のピークの面積強度と同等以上であったことから、3 種類の汚れ成分の洗浄率の比較が可能と考えられる。回転数 60 rpm, 120 rpm で洗浄を行った 3 種類の汚れ成分における洗浄率と洗浄時間との関係をそれぞれ Fig. 9, Fig. 10 に示す。

60 rpm で洗浄した場合、洗浄時間 1 分におけるタンパク質汚れ、および油性汚れの洗浄率は、約 60% であるのに対して、固体粒子汚れの洗浄率は約 30% と低く、固体粒子汚れの除去と連動して全ての油性汚れやタンパク質汚れが除去された可能性は低いと推測される。また、油性汚れの洗浄率は 1~15 分で一定であるのに対し、タンパク質汚れの洗浄率は 10~15 分でより向上した。このことは、タンパク質汚れの除去に時間を要することを示唆している。固体粒子汚れは、どの洗浄時間においても洗浄率が低かった。このことから、60 rpm 条件下で固体粒子汚れは他の汚れと比較して除去しにくいことが明らかとなった。さらに 120 rpm で洗浄した布帛に付着している各汚れ成分の洗浄率 (Fig. 10) は、60 rpm と比較して向上した。すなわち機械力を高めることにより、固体粒子汚れだけでなく油性汚れ成分、およびタンパク質汚れ成分の洗浄率も向上できることが確認できた。また、10~15 分において固体粒子汚れの洗浄率がほぼ一定値を示したのに対し、油性汚れおよびタンパク質汚れの洗浄率は向上した。このことは、油性汚れ成分、およびタンパク質汚れ成分の洗浄率が、固体粒子汚れと異なり、洗浄時間をより長くすることにより、向上できることを示唆している。また、10~15 分において油性汚れ成分の洗浄率が向上した原因として、油性汚れ成分中に除去され易い成分と除去されにくい成分が混在していること、すなわち付着の仕方に起因していると推測される。

これらの実験から、市販洗濯用石けんによる 3 種類の汚れ成分の洗浄率と洗浄時間には明確な相関性が見

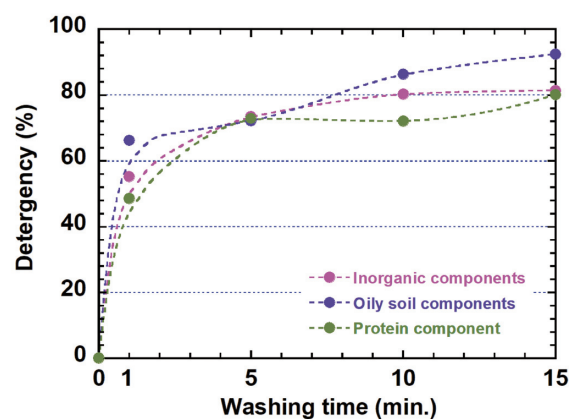


Fig. 10 Relationship between detergency and washing time for three soil components on the artificially soiled fabrics washed at 120 rpm for 1-15 min.

られず、それぞれの汚れ成分に対する洗浄評価を独立に行う必要があることが判明した。従って、その分析を可能とする ATR-FT/IR 法を用いた油性汚れ成分、およびタンパク質汚れ成分の同時解析は、洗浄評価において極めて有効な手段となると考えられる。

4. 結 論

ATR-FT/IR 法を用いることにより、湿式人工汚染布の同一表面に付着した油性汚れ、およびタンパク質汚れ成分を、直接的かつ同時に定量分析できることを明らかにした。

本測定法を用いて、市販洗濯用石けん (標準使用量) で洗浄した湿式人工汚染布の油性汚れ成分由来の吸収帯 (2930, 2850 cm^{-1} 付近)、およびタンパク質汚れ成分由来の吸収帯 (1650 cm^{-1} 付近、アミド I バンド) から面積強度を算出し、機械力、および洗浄時間に対する相対強度比較を行った。その結果、機械力を高めることにより、固体粒子汚れだけでなく、油性汚れおよびタンパク質汚れの洗浄率が向上することを検証した。また、60 rpm, 1 分間で洗浄した場合、油性汚れ、およびタンパク質汚れの洗浄率は、固体粒子汚れの洗浄率に比較して高く、一方 120 rpm で洗浄した場合、固体粒子汚れの洗浄率は洗浄時間 10 分で一定になるのに対して、油性汚れ、およびタンパク質汚れの洗浄率は洗浄時間が長くなるにつれて向上した。このことから、市販洗濯用石けんによる 3 種類の汚れ成分の洗浄率と洗浄時間には相互に明確な相関性がなく、そのためそれぞれの汚れ成分に対する洗浄評価を独立に行う必要があることが判明した。さらに本測定法で算出した油性汚れ成分の相対強度は、GC-FID で定量した油性汚れ成分量と良好な直線関係 ($R^2=0.972$) を示したことから、本測定法は十分に高い測定精度を有していると判断できる。

以上の実験から、ATR-FT/IR 法は、油性汚れ成分、

およびタンパク質汚れ成分の同時直接解析が可能であることから、洗剤中の界面活性剤、アルカリ剤などが及ぼす各種汚れ成分の洗浄性への影響を評価する上で、極めて有力な定量分析手法となることを示した。

文 献

1. T. Uenishi, H. Gocho, *Bulletin of Jissen Women's University*, Department of Human Environmental Sciences, **49**, 135 (2012).
2. A. Fujimoto, M. Oya, *J. Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses.*, **58**, 678 (2017).
3. N. Umezawa, M. Hayashi, A. Yabe, *J. Home Economics of Japan*, **29**, 522 (1978).
4. H. Tagaya, A. Yoshida, K. Higashituji, *The Chemical Society of Japan*, **12**, 811 (1998).
5. T. Tsunesada, M. Kawano, K. Mitsuishi, H. Kubokawa, *J. Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses.*, **43** (2) 130 (2002).
6. K. Gotoh, C. Hiram, *J. Oleo Sci.*, **61** (5), 249 (2012).
7. O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr, R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, **193**, 265 (1951).
8. P. K. Smith, R. I. Krohn, G. T. Hermanson, A. K. Mallia, F. H. Gartner, M. D. Provenzano, E. K. Fujimoto, N. M. Goeke, B. J. Olson, D. C. Klenk, *Anal. Biochem.*, **150**, 76 (1985).
9. J. Z. Kjeldahl, *Anal. Chem.*, **22**, 366 (1883).
10. A. G. Gornall, C. J. Bardawill, M. M. David, *J. Biol. Chem.*, **177**, 751 (1949).
11. R. Kurono, N. Nishino, M. Oya, *J. Oleo Sci.*, **62** (4), 223 (2013).
12. N. Katayama, *Science of Closing Management*, Kenpaku Sha, (2002), 59.