

洗浄液中におけるムクロジ果皮の汚染防止効果

久保田弥生, 森山恵美, 前川昌子

(奈良女子大学生生活環境学部)

原稿受付平成 18 年 5 月 18 日; 原稿受理平成 18 年 9 月 2 日

Effects of Mukuroji Pericarp on Deposition of Carbon Black onto Fabrics in Washing Bath

Yayoi KUBOTA, Emi MORIYAMA and Masako MAEKAWA

Faculty of Human Life and Environment, Nara Women's University, Nara 630-8506

In order to clarify anti-deposition effects of mukuroji pericarps, deposition of carbon black onto cotton and polyester fabrics has been studied in aqueous solutions of mukuroji pericarps. The rates of deposition were evaluated from the reflectivity of stained fabrics. It was revealed that the rate of deposition of carbon black onto the fabrics in an aqueous solution of mukuroji pericarps was lower than that in an aqueous solution of sodium dodecyl sulfate as well as in polyvinyl alcohol, which is a known anti-redeposition agent. In addition, it was revealed that these effects were not introduced by the saponin component alone, but by the whole mukuroji pericarp which contains the non-saponin component.

(Received May 18, 2006; Accepted in revised form September 2, 2006)

Keywords: washing 洗濯, deposition 汚染, mukuroji pericarp ムクロジ果皮, carbon black カーボンブラック, reflectivity 反射率.

1. 緒言

ムクロジ (*Sapindus mukurossi* Gaertn.) はムクロジ科の高木で日本や東南アジアに分布する植物である。その果皮には数種類のサポニンが含まれており、明治に入り石鹸が普及する以前は、サイカチやピナンカズラなど、他の植物洗浄剤と共に洗浄剤として用いられていた。近年もムクロジ果皮の洗浄作用に関する報告が多く見られる^{1)~4)}。サポニンとは、その水溶液を攪拌すると石鹸のような持続性の泡を発生する発泡作用のある配糖体の総称であり、発泡作用のほかに、赤血球破壊作用(溶血作用)、コレステロールとの複合体形成能、魚毒作用などが知られており、またサポニン含有生薬の薬効に関する研究も多い^{5)~8)}。サポニンの構造は親水性の糖部と疎水性の非糖部(アグリコンまたはサボゲニン)から成り、アグリコンの構造によりトリテルペノイドサポニンとステロイドサポニンに大別される。ムクロジ果皮はヒドラゲニンをサボゲニンとする数種のトリテルペノイドサポニンを含む⁹⁾¹⁰⁾。数種のムクロジサポニンについて、表面張力、乳化性、

分散性など界面活性に関する報告がされている¹¹⁾¹²⁾。

また、ムクロジサポニンには比較的弱い抗菌性と顕著な抗真菌作用があることも知られており、近年、化粧品やシャンプーにも配合されている。

一方、洗濯において脱離した汚れの繊維へ再付着が洗浄率を低下させることから、これを防止することが重要である。特に疎水性合成繊維の場合には、再汚染が著しく、洗剤への再汚染防止剤の配合は不可欠である。近年、節水タイプの衣類洗濯機の増加に伴って浴比は低下の傾向にあることから、衣類への再汚染は起こりやすい状況へと変化しつつある。我々は前報²⁾においてムクロジ果皮および市販のムクロジエキスパウダーを用いて、その水溶液で市販の湿式人工汚染布と白布を同一浴中で洗浄した。その結果、ムクロジ果皮およびムクロジエキスパウダーはラウリル硫酸ナトリウムよりも優れた再汚染防止効果を有する可能性を見出した。そこで、本研究ではムクロジ果皮の汚染防止効果に焦点を絞って検討する。すなわち、綿布およびポリエステル布に対するカーボンブラック

の汚染性に対するムクロジ果皮の添加効果についてラウリル硫酸ナトリウムのそれと比較検討した。また、ラウリル硫酸ナトリウム水溶液にムクロジ果皮を添加したときの汚染率に対する効果について調べ、その結果を再汚染防止剤として使用されているポリビニルアルコール^{13)~20)}のそれと比較した。さらに、ムクロジ果皮中の汚染防止効果を発現する有効成分に関する知見を得るために、ムクロジ果皮からムクロジサポニン単離し、それを用いて同様の実験を行った。

2. 実験

(1) 試料

ムクロジ果皮から色素を除去した市販のムクロジエキスパウダー(丸善製薬 株, 以下ムクロジ EP とする)をそのまま実験に供した。また、ムクロジサポニンはムクロジ EP を塩析法²¹⁾で精製して単離した。ラウリル硫酸ナトリウム(ナカライテスク 株, 特級試薬, 純度 99.5%, 以下 SDS とする), ポリビニルアルコール(ナカライテスク 株, 重合度 2000, 以下 PVA とする)は市販品をそのまま使用した。固体粒子汚れとして玉川圧縮 C 級カーボンブラックを 105℃で 3 時間乾燥して用いた。汚染用白布として、木綿平織布(中尾フィルター, 金巾 #3, 以下、綿布とする)およびポリエステル平織布(中尾フィルター, タフタ #58, 以下、ポリエステル布とする)を 5×5 cm²に切断して用いた。

(2) 汚染実験

ムクロジ EP と SDS の洗浄剤としての効果を比較する実験では、水 100 ml にムクロジ EP または SDS を 0.115~4.6 g, また、SDS 共存下でのムクロジ EP の添加効果を調べる実験では、同濃度の SDS にムクロジ EP を 0.01 g または 0.1 g, さらに、ムクロジ EP の汚染防止効果を PVA またはムクロジサポニンと比較する実験では、SDS 0.23 g 共存下に汚染防止剤を 0.001~0.1 g 添加した。いずれの実験も 100 ml の三角フラスコ(底面の直径 6.5 cm)を用い、上述の洗浄剤あるいは汚染防止剤水溶液にカーボンブラックを 0.001 g 加え、超音波洗浄器を用いて十分均一になるまで(約 30 分間)分散させて汚染浴を調製した。これらを恒温水槽で所定の温度(40℃)に加熱したのち、試験白布 1 枚を投入し、振とう器(TAITEC Personal-10)を用いて 125 回/分で 30 分間処理した。浴比は綿布で 1:420, ポリエステル布で 1:560 であった。処理後、100 ml の水で 2 回振りすぎを行い、

風乾し軽くアイロンをかけたのち、分光式色差計(日本電色 SE 2000)を用いて、白布および汚染布の表面反射率を表裏 4 箇所ずつ計 8 箇所測定し、その平均値を求め、次式から汚染率(%)を算出した。

$$\text{汚染率}(\%) = (R_0 - R_d) / R_0 \times 100$$

ここで、 R_0 は汚染前の白布の表面反射率、 R_d は汚染布の表面反射率である。

3. 結果および考察

種々の濃度のムクロジ EP 水溶液中でのカーボンブラックによる綿およびポリエステル布の汚染率を調べた結果を図 1 に示した。比較のために同濃度の SDS 水溶液中での結果も示した。図から明らかなように綿布およびポリエステル布へのカーボンブラックの汚染率は、ムクロジ EP 水溶液中では、綿布およびポリエステル布ともにムクロジ EP 濃度が上昇しても汚染率にほとんど変化が見られなかった。一方、SDS 水溶液中では SDS 濃度の上昇に伴って汚染率は増大し、特に綿布では SDS 濃度が 10 g/l 以上では顕著な増加が見られた。本実験における SDS 濃度は臨界ミセル濃度(以下 cmc とする)約 2.3 g/l よりかなり大きい。一方、合谷らは本実験で用いたのと同じムクロジ EP を精製して得られたモノデスモシドサポニンの cmc は 5×10^{-5} mol/l (約 0.044 g/l) であり、また、ムクロジ EP に含まれるサポニン成分は 20% 程度であると報告している¹¹⁾。本実験でのムクロジ EP 濃度は

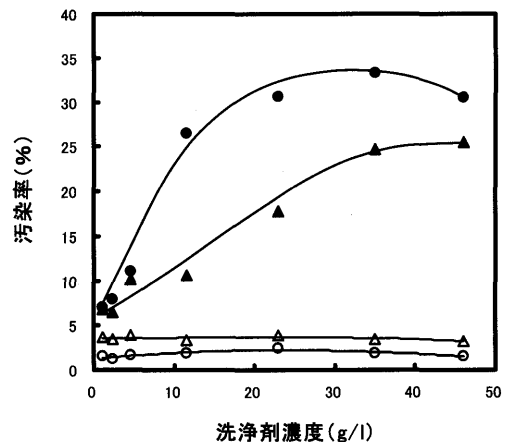


図 1. カーボンブラックによる綿布およびポリエステル布の汚染に対する洗浄剤の効果

○ 綿布・ムクロジ EP, ● 綿布・SDS, △ ポリエステル布・ムクロジ EP, ▲ ポリエステル布・SDS.

cmc より十分高い濃度域であったが、ムクロジ EP 添加系では SDS 添加系とは異なり綿布およびポリエステル布へのカーボンブラックによる汚染は進行しなかった。このことから、ムクロジ EP には汚染防止効果のあることが確認された。

次に、種々の濃度の SDS 水溶液にムクロジ EP を 0.1 g/l または 1.0 g/l 添加した系においてカーボンブラックによる綿布およびポリエステル布の汚染実験を行った。その結果をムクロジ EP 無添加の結果とともに図 2 および図 3 に示す。図 2 から明らかなように、カーボンブラックの綿布への汚染率はムクロジ EP を 0.1 g/l 添加することにより低下し、1.0 g/l 添加すると汚染率はさらに低下した。一方、図 3 においてポリエステル布へのカーボンブラックの汚染率もムクロジ EP の添加により低下した。ムクロジ EP を 1.0 g/l 添加したとき、SDS 濃度が 5.0 g/l より低い場合はムクロジ EP 濃度による差が見られないが、それより高濃度の場合は 1.0 g/l より 0.1 g/l を添加した場合の方が汚染率が小さくなる傾向が見られた。

そこで、汚染率の変化に対するムクロジ EP の濃度の影響について検討した。実験にはムクロジ EP とともに再汚染防止剤として多くの報告^{13)~20)}が行われている PVA も用いた。一定濃度 (cmc 付近の 2.3 g/l) の SDS 水溶液に種々の濃度のムクロジ EP または PVA を添加した系における綿布およびポリエステル布に対するカーボンブラックの汚染実験を行った結果を図 4 および図 5 に示す。図 4 より綿布では PVA お

よびムクロジ EP のいずれを添加した系でも、それらの濃度の上昇と共に汚染率は顕著に減少し、特に $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ g/l}$ の低濃度での減少が大きかった。これは PVA 添加系よりムクロジ EP 添加系において顕著であった。また、図 5 から明らかなようにポリエステル布についても同様の傾向が得られた。汚染率の減少は綿布のそれより小さかった。この原因は明らかではないが、浴比がポリエステル布を用いた系で幾分か大きいことや、糸や布表面が木綿に比べて平滑であることも一因であると考えられる。

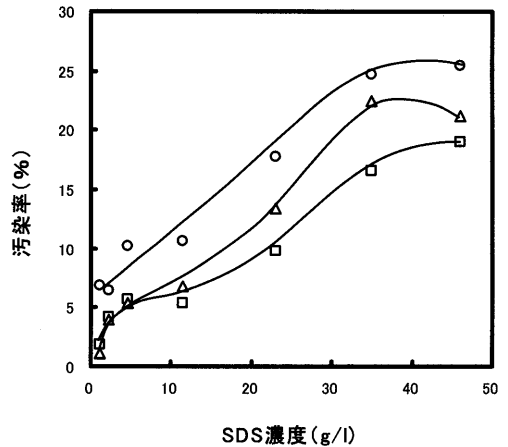


図 3. SDS 水溶液中でのカーボンブラックによるポリエステル布の汚染に対するムクロジ EP の添加効果

○ none, □ ムクロジ EP (0.1 g/l), △ ムクロジ EP (1 g/l).

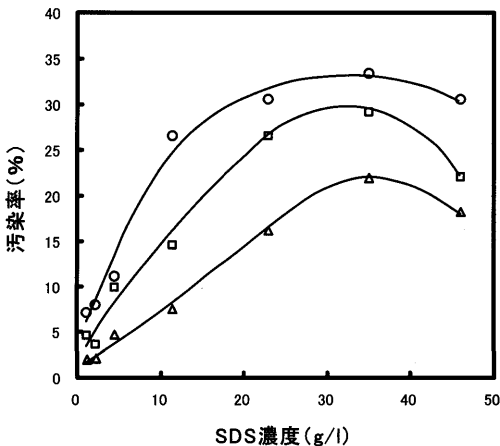


図 2. SDS 水溶液中でのカーボンブラックによる綿布の汚染に対するムクロジ EP の添加効果

○ none, □ ムクロジ EP (0.1 g/l), △ ムクロジ EP (1 g/l).

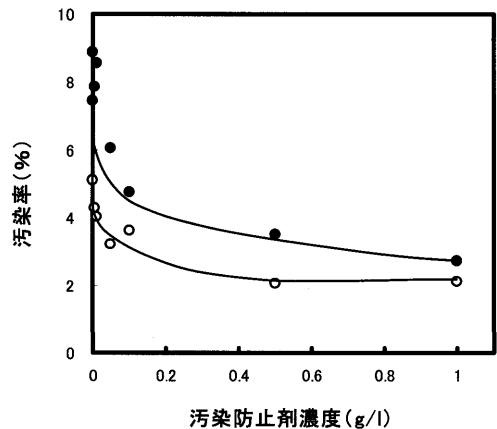


図 4. カーボンブラックによる綿布の汚染に対する汚染防止剤の添加効果 (SDS 濃度 2.3 g/l)

○ ムクロジ EP, ● PVA.

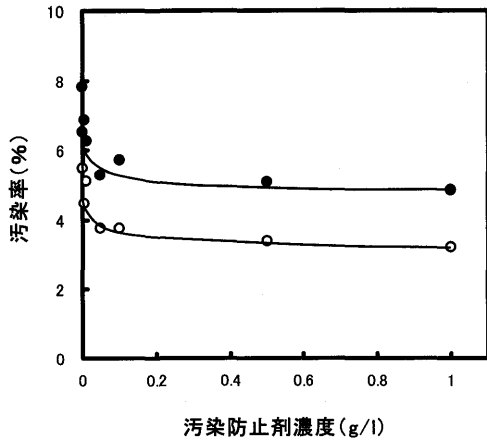


図5. カーボンブラックによるポリエステル布の汚染に対する汚染防止剤の添加効果 (SDS 濃度 2.3 g/l)

○ ムクロジ EP, ● PVA.

汚染現象には、繊維の種類・形態、洗剤の組成、汚れの種類、洗浄条件などの多くの因子が複雑に影響する。汚染防止剤の機構も多岐にわたるが、繊維や汚れ粒子に吸着して両者の電気的反発力を高めるものが効果的であるとされている。カルボキシメチルセルロース (CMC) は、水素結合を介して汚れ粒子および繊維に吸着し、負電荷を増すことによって電気的反発力が增大することが一因と考えられている²²⁾。したがって、水素結合による吸着が起こりやすい綿布での再汚染防止効果には優れるものの、水素結合を形成しにくい疎水性合成繊維に対しては必ずしも有効ではないことが知られている。また、PVA は汚れ粒子に吸着し、その表面を親水化することが再汚染防止効果を示す一因と考えられており、部分けん化 PVA よりも完全けん化 PVA の効果の方が大きいことが報告されている¹⁴⁾。

ムクロジサポニンは親水性の糖部と疎水性のアグリコンから成り、水溶液中でミセルを形成すると考えると、ムクロジサポニンのミセル内にカーボンブラックを安定に分散することにより汚染防止効果が発現するという可能性も考えられる。また、ムクロジサポニンのモノデスモドサポニンのアグリコンに結合しているカルボキシル基が汚れ粒子または繊維と何らかの相互作用をすることより¹³⁾、汚染防止効果が現れることも推測される。しかし、図1で示したようにミセルを多数形成している高濃度の SDS 水溶液中で汚染率が

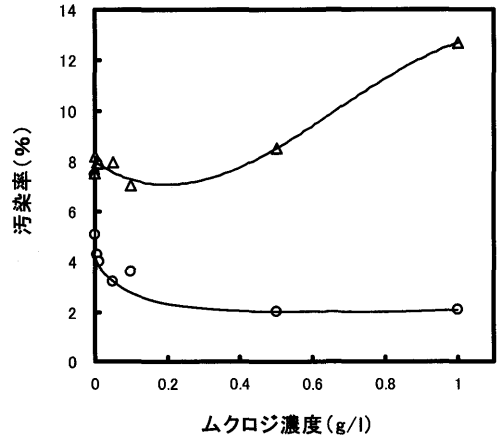


図6. カーボンブラックによる綿布の汚染に対するムクロジの添加効果 (SDS 濃度 2.3 g/l)

○ ムクロジ EP, △ ムクロジサポニン.

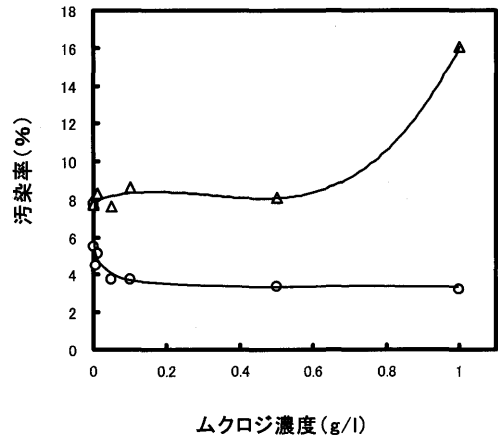


図7. カーボンブラックによるポリエステル布の汚染に対するムクロジの添加効果 (SDS 濃度 2.3 g/l)

○ ムクロジ EP, △ ムクロジサポニン.

非常に大きかったことから、カーボンブラック汚れに対する汚染防止効果は、界面活性剤として作用するサポニン成分によるものではなく、非サポニン成分によるものである可能性も考えられる。

そこで、ムクロジ EP による汚染防止効果がサポニン成分によるのか、あるいは非サポニン成分によるのかを検討するために、ムクロジ EP を精製して得られたムクロジサポニンをを用い、上述したものと同様の方法で汚染実験を行った。その結果を図6および図7にムクロジ EP を用いた結果とともに示す。図6より、

綿布に対するカーボンブラックの汚染率は、低濃度のムクロジ EP の添加により明らかに汚染防止効果を示し、0.2 g/l 以上の濃度では汚染率が一定だったのに対し、ムクロジサポニンでは低濃度の添加によりわずかに汚染率の減少が見られるが、0.2 g/l 以上ではムクロジサポニン濃度の増加に伴ってムクロジ EP とは逆に汚染率が大きくなった。図 7 においてポリエステル布においてもムクロジ EP とは異なり、ムクロジサポニンの汚染防止効果は見られず、高濃度では汚染率は増大した。このようにムクロジサポニンで汚染防止効果が認められないということから、ムクロジ EP の汚染防止効果はムクロジ果皮中の非サポニン成分によるところが大きいことが明らかとなった。

4. 結 論

ムクロジ果皮の汚染防止効果について明らかにするために、市販のムクロジ EP を用い、綿布およびポリエステル布に対するカーボンブラックの汚染率を表面反射率から評価した。また、単離して得たムクロジサポニンの添加効果と比較した結果、以下の知見を得た。

- (1) 綿布およびポリエステル布に対するカーボンブラックの汚染において、ムクロジ EP は SDS の有無にかかわらず、低濃度で優れた汚染防止効果を示し、それは PVA の効果より大きい。
- (2) 綿布およびポリエステル布で認められたムクロジ EP の汚染防止効果は、ムクロジ果皮中のサポニン成分ではなく、非サポニン成分によるところが大きい。

引 用 文 献

- 1) 奥村文子, 吉田紘子: 植物洗剤の洗浄性能, 茨城大学教育学部紀要 (自然科学), 44 号, 133-145 (1995)
- 2) 森山恵美, 安川あけみ, 前川昌子: ムクロジサポニンの界面活性性と洗浄性, 繊維学会予稿集, **58** (1), 302 (2003)
- 3) 藤居真理子, 高橋兆子: サイカチ, ムクロジ, 灰汁の洗浄性と溶液物性, 東京家政学院大学紀要, 第 43 号, 1-10 (2003)
- 4) 藤居真理子, 西藤嘉野: サイカチとムクロジの洗浄性—抽出方法と洗浄力—, 東京家政学院大学紀要, 第 44 号, 41-50 (2004)
- 5) 稲垣 勲: 『植物科学』, 医歯薬出版, 155-164 (1959)
- 6) 庄司順三, サポニンの化学と生活物性 (I), 化学の領域, **35** (5), 325-331 (1980)
- 7) 庄司順三: サポニンの化学と生活物性 (II), 化学の領域, **35** (6), 414-423 (1980)
- 8) Takagi, K., Park, E.-H., and Kato, H.: Anti-inflammatory

- Activities of Hederagenin and Crude Saponin Isolated from *Sapindus mukurossi* Gaertn., *Chem. Pharm. Bull.*, **28** (4), 1183-1188 (1980)
- 9) Kimata, H., Nakashima, T., Kokubun, S., Nakayama, K., Mitoma, Y., Kitahara, T., Yata, N., and Tanaka, O.: Saponins of Pericarps of *Sapindus mukurossi* Gaertn. and Solubilization of Monodesmosides by Bisdesmosides, *Chem. Pharm. Bull.*, **31** (6), 1998-2005 (1983)
- 10) Nakayama, K., Fujino, H., Kasai, R., Mitoma, Y., Yata, N., and Tanaka, O.: Solubilizing Properties of Saponins from *Sapindus mukurossi* Gaertn., *Chem. Pharm. Bull.*, **34** (8), 3279-3283 (1986)
- 11) Gohtani, S., Murakami, A., and Yamano, Y.: Physico-Chemical Properties of Monodesmoside Saponins of Sapindaceae (*Sapindus mukurossi* Gaertn.) at Air/Water and Oil/Water Interfaces, *Food Sci. Technol. Int.*, **2** (1), 34-37 (1996)
- 12) 合谷祥一, 村上 敦, 佐藤桂子, 稲積佐代子, 山野善正: 油/水界面におけるムクロジサポニンの物理化学的特性に対する pH の影響, 日食科工誌, **47** (9), 679-684 (2000)
- 13) 田川恵美子, 辻井康子, 吉川清兵衛: カルボキシメチルセルロースナトリウム塩およびポリビニルアセテート部分けん化物の汚染防止効果について, 織学誌, **28** (9), 374-378 (1972)
- 14) 田川恵美子, 辻井康子, 吉川清兵衛: ポリビニルアルコールの汚染防止効果について, 織学誌, **28** (10), 411-418 (1972)
- 15) 田川恵美子, 吉川清兵衛: カーボンブラックへのポリビニルアルコールの吸着, 油化学, **22** (12), 778-784 (1973)
- 16) 田川恵美子, 前川昌子: 布およびよごれ粒子へのポリビニルアルコールの吸着と汚染防止作用, 織学誌, **35** (8), T339-T344 (1979)
- 17) 岩垂芳男: 固体微粒子汚れによる綿布およびポリエステル布の汚染性に及ぼす再汚染防止剤の効果, 広島大学教育学部紀要第 2 部, 第 45 号, 229-235 (1996)
- 18) 尾畑納子, 桑原宣彰, 吉川清兵衛: 酸化鉄粒子汚れに対するアニオン性ポリビニルアルコールの再汚染防止作用, 織消誌, **25** (5), 46-51 (1982)
- 19) 尾畑納子, 桑原宣彰, 吉川清兵衛: 酸化鉄粒子汚れに対するアニオン性ポリビニルアルコールの再汚染防止作用 (第 2 報) 高分子と界面活性剤の共存系, 織消誌, **25** (3), 25-31 (1984)
- 20) 尾畑納子, 桑原宣彰, 吉川清兵衛: 酸化鉄粒子汚れに対するアニオン性ポリビニルアルコールの再汚染防止作用 (第 3 報), 油化学, **35** (1), 25-29 (1984)
- 21) 宮道悦男: 『最新植物成分研究法』, 廣川書店, 274-277 (1962)
- 22) 田川恵美子, 辻井康子, 吉川清兵衛: 繊維およびよごれ粒子の電位と汚染性について, 織学誌, **28** (9), 368-373 (1972)