

市販洗濯用仕上げ剤の香りの質の変化と持続性

上西朋子・宮嶋祐佳・牛腸ヒロミ

生活環境学科 アパレル管理研究室

Change and persistence of fragrances given by washing

Tomoko UENISHI, Yuka MIYAJIMA and Hiromi GOCHO

Department of Human Environmental Sciences, Jissen Women's University

When clothes have been washed, they retain various fragrances. Recently, addition of fragrances to the softeners has been commercialized. Also, fragrance additive agents are being sold separately to meet the consumers' tastes. In the present study, these two kinds of commercialized fragrances were examined in terms of their odor characteristics and time of retention. The measurements were performed with a Shimadzu odor characterization apparatus. The radar charts with 10 poles to characteristic fragrances showed characteristics among the soften fragrances and a similarity for fragrance additive agents. The odor index, which corresponds to the strength of mixed odor as sensed by human sensitivity, was retained over 24 hours at the 25~15 levels.

Key words : washing (洗濯), softener (柔軟仕上げ剤), fragrance additive agent (付香剤), change in fragrance (香りの質の変化), persistence of fragrance (香りの持続性)

1. はじめに

衣類の仕上げとは、着用や洗濯により生じる衣類の外観や形状を整える事、感触や性能を回復させるために行う処理の事である。家庭洗濯で行われる主な仕上げ処理としては、衣類に張りを与えたり形を整えるために行う糊付け、柔らかい風合いを付与するために行う柔軟仕上げ、しわを整えたり折り目付けをするために行うアイロン仕上げが挙げられる。

家庭洗濯での柔軟処理は、すすぎ工程後に家庭用柔軟仕上げ剤を用いて行う浸漬法が一般的である。家庭用柔軟仕上げ剤の主成分の多くは陽イオン界面活性剤である。陽イオン界面活性剤は正の電荷を持ち、水中で負に電荷した繊維の表面に吸着する。このとき疎水基が外向きに吸着することで繊維表面の摩擦抵抗が小さくなるため、滑らかで柔らかい感触となる他、帯電を抑制する効果ももたらす。

消費者の柔軟仕上げ剤の使用率は増加傾向にある。2010年における消費者の柔軟剤の使用率は8割を超え、柔軟剤を洗濯の都度使用する人の割合は1991年では28.4%であったのが2010年では61.5%と増加

し、約10年間で倍増している¹⁾。また柔軟剤の使用理由としては、「香りが良い」が68%で一番多く、次いで「柔らかく仕上がる」57%、「香りが長続きする」39%、「香りがほのかに残る」30%と、柔軟剤の本来の主な目的である「柔らかく仕上がる」ことよりも「香り」を理由として使用する人の割合が多いという報告がある¹⁾。これらのことから、香りを楽しむために柔軟剤を使用する消費者は多く、消費者が製品を選ぶ際に香りは重要な要素の一つであることが考えられる。近年は柔軟剤に香りを付与した製品が大半であり、香りの良さや被洗物への香りの残存性を強調した商品が多く見られる。また香り付けのみを目的とした衣類用香り付け剤も存在する。

柔軟仕上げ剤の機能に関する研究は、中村の柔軟仕上げ剤の柔軟機能の発現モデルの提案²⁾や、小谷らの柔軟仕上げ剤の過剰使用が布の機能に与える影響³⁾などがある。柔軟仕上げ剤のにおいに関する研究には、機能とにおいの生理現象に与える影響⁴⁾、香料の残香性に関する定量分析評価法⁵⁾などがあり、最近注目されている。

近年、分析機器は飛躍的に発展し、機器分析により、におい物質の量を正確に測定することはできるが、においを感じる最低濃度（検知閾値濃度）がにおい物質ごとに大きく異なる上、においの強度はにおいの濃度と比例関係になく、濃度の対数に比例し、また、におい物質は濃度が変化するとにおいの質も変化するなど、においの強度や質の定量化（数値化）は難しい。

現在、においの強度の求め方は、6名のパネルによる三点比較式臭袋法で、におい物質の検知閾値を求めて、次の式により臭気濃度を求め臭気指数で表す⁶⁾。

単成分の臭気濃度＝

実際のにおい物質濃度 / におい物質の閾値濃度
混合臭の臭気濃度＝無臭になるまでの希釈倍率

臭気指数＝ $10 \times \log$ （臭気濃度）

臭気指数はヒトの嗅覚によってにおいの程度を数値化した尺度で、ヒトの感覚量に対応している⁷⁾。

におい物質によって異なる検知閾値濃度は、現状では分子構造などから理論的に算出することはできないので、すべて人の嗅覚によって測定されている。

においの質の求め方は、成分分析で成分を求める以外はあまり一般的な方法がない。成分を求めてもにおいの質とは言えないので、ガスクロマトグラフィー（GC）で分離したものを鼻で嗅ぐ、におい嗅ぎ GC という手法が使われている。しかし混合臭の場合は、含まれる成分のにおいの質と混合臭の質は加算性が成り立たないので成分分析は意味がない。ISO では QDA 法⁸⁾ という高度な分析型官能評価法が採用されている。

本研究では市販柔軟仕上げ剤および衣類用香り付け剤を用いて洗濯処理したときの被洗物に残存した 5 種の香りをにおい識別装置で測定し、香りの質と強度を機器測定による数値を用いて定量化することを試みた。におい識別装置は、センサーの応答自身が濃度の対数に比例することや、複合臭を各成分に分離せずに測定できることがにおい測定に関して有用である。時間経過による香りの質の変化を基準物質との類似性から考察し、試料として用いた柔軟仕上げ剤等が、それぞれ異なった質の香りであることを確認した。香りの持続性については、3 種の柔軟仕上げ剤は 3 様の持続性を示すが、3 種の香りづけ剤の持続性は似たものであることを明らかにする。

2. 実験

2-1. 試料

被洗物として綿 100% のブロード（色染社）を用いた。

洗濯洗剤として弱アルカリ性の市販粉末合成洗剤を用い、仕上げ剤として柔軟仕上げ剤 3 種、衣類用香り付け剤 3 種を用いた。表 1 に、用いた洗濯洗剤および洗濯仕上げ剤の成分および標準使用濃度を示す。柔軟仕上げ剤 3 種はそれぞれ異なるメーカーの製品であり、成分には 3 種ともに陽イオン界面活性剤が含まれている。衣類用香り付け剤は同一メーカー同一ブランドの製品であるが、それぞれ香りが異なる。成分は安定化剤と香料のみであることから、被洗物への香り付けのみを目的とした製品であることが分かる。標準使用濃度は、洗濯洗剤 0.07%、柔軟仕上げ剤 0.03%、衣類用香り付け剤 0.07% である。

表 1. 試料洗剤および仕上げ剤の成分と標準使用濃度

| 種別 | メーカー | 試料名 | 成分 | 標準使用濃度 (%) |
|--------------|------|-----|---|------------|
| 洗濯用 合成洗剤 | L 社 | T | 界面活性剤（25% アルファスルホ脂肪酸エステルナトリウム、純石けん分（脂肪酸ナトリウム）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル）、水軟化剤（アルミノけい酸塩）、アルカリ剤（炭酸塩）、溶解促進剤、酵素安定剤、酵素、蛍光増白剤 | 0.07 |
| 柔軟 仕上げ剤 | L 社 | F | 界面活性剤（エステルアミド型ジアルキルアミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル）、繊維潤滑剤、香料 | 0.03 |
| | K 社 | S | 界面活性剤（エステル型ジアルキルアンモニウム塩）、防臭剤、安定剤 | 0.03 |
| | P 社 | L | 界面活性剤（エステル型ジアルキルアンモニウム塩） | 0.03 |
| 衣類用 香り付け剤 | P 社 | A | 安定化剤、香料 | 0.07 |
| | P 社 | R | 安定化剤、香料 | 0.07 |
| | P 社 | E | 安定化剤、香料 | 0.07 |

2-2. 洗濯方法

家庭用ドラム型洗濯乾燥機 TW-E520 (東芝) を用い、洗濯約 10 分、すすぎ 2 回、脱水約 5 分を行った後、同洗濯乾燥機にて乾燥を約 120 分を行った。浴比は 1:30、洗濯温度は $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、洗剤濃度および仕上げ剤濃度はそれぞれの標準使用濃度で洗濯した。洗剤および仕上げ剤の投入は各製品の使用方法に基づいて行い、洗剤は洗濯開始前に投入、柔軟仕上げ剤は 2 回目のすすぎ前に投入、衣類用香り付け剤は洗濯開始前に洗剤と共に投入した。

2-3. 香りの定量

洗濯後の布に残存した香りの定量するために、におい識別装置 FF-2A (島津製作所) を用いた。

におい識別装置 FF-2A は酸化物半導体を用いたガスセンサーが装備され、サンプルの臭気が 10 種のガスセンサーに吸着する各基準物質に対する度合いを類似度として数値化するとともにレーダーチャートの形として表現する。基準物質は、硫化水素系が硫化水素、硫黄系がメタンチオール、アンモニア系がアンモニア、アミン系がトリメチルアミン、有機酸系がプロパン酸、アルデヒド系がブタナール、エステル系が酢酸ブチル、芳香族系がメチルベンゼン、炭化水素系がヘプタンである。においの強さは臭気指数相当値として表現することができる。

洗濯乾燥後の試料 1.5g を 3L のにおい袋 (東京デオドラント) の中に入れた後、窒素を充填し、洗濯後 0 分、120 分後、240 分後、1440 分後ににおい袋内に残った香りをにおい識別装置 FF-2A に導入し、9 種のにおいカテゴリー軸を基に、測定したにおいの質をレーダーチャートで絶対値として表現する。センサー空間でのにおいの近さの度合いを類似度で、においを 9 種の嗅覚感度に分解して臭気寄与を臭気指数相当値として表示する。

3. 結果および考察

3-1. 各種洗濯用仕上げ剤で処理した試料に残存した香りの質の経時変化

1) 柔軟仕上げ剤

図 1 は 3 種の柔軟仕上げ剤で洗濯した後の試料に残存した香りの質を時間経過毎に示したレーダーチャートである。レーダーチャートの値は各基準ガスとの類

似度を示し、レーダーチャートの形は香りの質を示している。類似度の値の大小に関わらずチャートの形が似ていれば、各センサーに吸着するにおい成分の割合が同じということで香りの質に類似性があることを示す。

まず柔軟仕上げ剤 F の結果をみると、洗濯 0 分後の類似度は硫化水素が 0.0、アルデヒド系、芳香族系、炭化水素系で 2.0 から 4.0 の値を示し、その他のセンサーでは 5.0 から 6.8 を示した。120 分後には硫化水素以外の各センサーで値が 5.5 から 8.8 に増え、240 分後も 120 分後とほぼ同程度の値を維持した。しかし 1440 分後には各センサーの値が大幅に減少しチャートの形が変化した。このことから洗濯直後から 4 時間後までは類似した香りの質を保つが、1 日経過すると香りの質が変化することが分かる。つまり柔軟仕上げ剤 F は使用後 4 時間は芳香が続くが 1 日後には香りが消失すると推定できる。

次に柔軟仕上げ剤 S の結果を見ると、洗濯 0 分後は硫化水素以外のセンサーの類似度は 3.8 から 8.0 の値を示し、120 分後にはアルデヒド系の値が 2.3 増加したがその他はほぼ同じ値を示した。その後 240 分後から 1440 分後まで値は大きく変化しなかった。チャートの形も洗濯直後から 1 日後までほぼ同様の形を示し大きな変化が見られないことから、柔軟仕上げ剤 S は洗濯直後の香りの質を 1 日後も保つ事が分かる。この柔軟仕上げ剤 S の香り保持能は 1 日以上であることが分かった。

柔軟仕上げ剤 L の結果をみると、洗濯 0 分後は硫黄系の値が 5.3、有機酸系が 5.7 でこの 2 つがやや突出したチャートの形を示した。30 分後になると、0 分後では 2.7 だったアルデヒド系の値が 17.7 と大幅に増加しチャートの形はアルデヒド系のみが突出した形に変化した。その後は 1440 分後まで類似度の値もチャートの形もほぼ変化が見られなかった。このことから洗濯直後から 30 分後までに急激に香りの質が変化し、その後 1 日後までは香りの質が一定を保つことが分かる。

ここまで 3 種の柔軟仕上げ剤の香りの質の経時変化を見てきたが、洗濯後 4 時間までは香りの質が変化しないが 1 日経過すると香りの質が変化するもの (柔軟仕上げ剤 F)、洗濯直後から 1 日経過後も香りの質が変化しないもの (柔軟仕上げ剤 S)、洗濯後 30 分のう

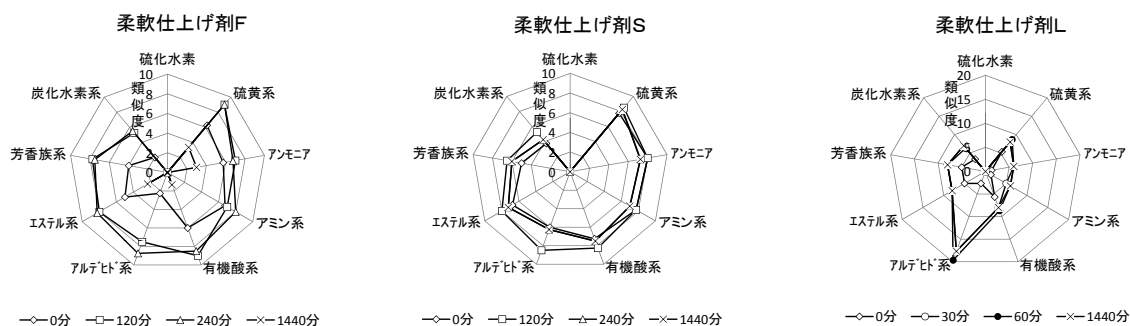


図1. 各種柔軟仕上げ剤で洗濯した綿布に残存した香りの質

ちに香りの質が変化し、その後は1日後まで香りの質が変化しないもの（柔軟剤仕上げL）と、時間経過に伴う試料に残存した3種の柔軟仕上げ剤の香りの質の変化はそれぞれ異なる傾向を示すことが分かった。

2) 衣類用香り付け剤

図2は3種の衣類用香り付け剤で処理した試料の香りの質を示している。

まず香り付け剤Aの結果をみると、洗濯0分後の類似度は硫化水素以外のセンサーで4.0から7.8を示し、硫黄系と有機酸系がやや突出したチャートの形を示した。120分後から240分後にかけてアミン系とアルデヒド系の値が大きく減少し、チャートの形は洗濯0分後と比べて変形していることが分かる。しかし1440分後には洗濯0分後の値と同程度に回復し、洗濯0分後と類似したチャートの形を示した。このことから洗濯直後から4時間後にかけて香りの質が変化し、1日後には洗濯直後と類似した香りに再び変化していることが分かる。

香り付け剤Rの結果は先に示した香り付け剤Aの

結果と似た傾向を示し、洗濯0分後に比べて120分後、240分後でアミン系とアルデヒド系の値が大きく減少し、チャートの形も変形した。その後の変化は香り付け剤Aとは異なり、1日後のレーダーチャートはアミン系センサーの値が完全には復活できず、別の香りに変化したことが推測できる。

香り付け剤Eは洗濯0分後で硫黄系と有機酸系でやや突出したチャートの形を示し、120分後には各センサーの類似度の値が少し増加したが、240分後、1440分後には各値が0分後の値と同程度に減少した。洗濯直後から1日後まで類似度の値の増減はあったもののチャートの形は変化があまり見られなかったことから、香り付け剤の香りの質は洗濯直後から1日後までほとんど変化しないことが分かる。

以上のことから3種の衣類用香り付け剤は、洗濯直後から4時間後までに香りが変化し1日後に再び洗濯直後の香りに回復する2種（香り付け剤A, 香り付け剤R）と、洗濯直後から1日後まで香りの質が変わらないもの（香り付け剤E）に分類される事が分かった。

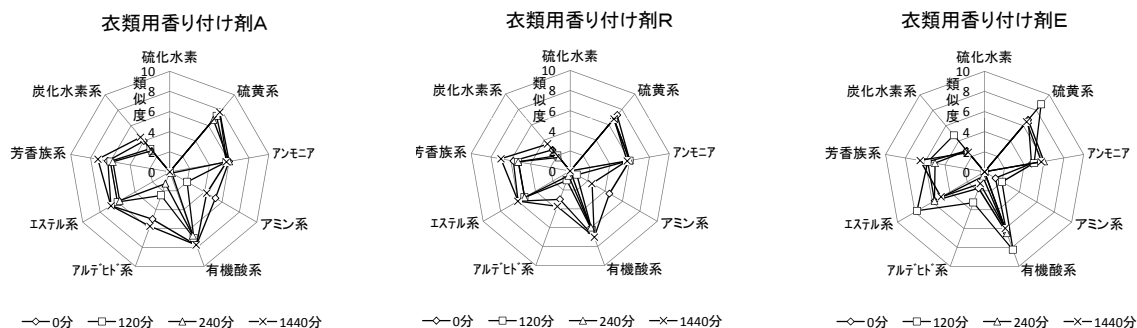


図2. 各種衣類用香り付け剤で洗濯した綿布に残存した香りの質

3-2. 各種洗濯用仕上げ剤で処理した試料に残存した香りの持続性

1) 柔軟仕上げ剤

図3は3種の柔軟仕上げ剤で処理した試料に残存した香りの強さを臭気指数相当値で表し、時間経過に伴う香りの強さの経時変化を示している。臭気指数相当値が大きいほど香り強いことを示す。

柔軟仕上げ剤Fの臭気指数相当値は洗濯0分後から240分後にかけて22.0から26.3と少し増加し、240分後をピークにその後1440分後にかけて値が1.7に急激に減少した。これは洗濯直後から4時間後までは強く香るが、1日後には香りがほぼ消えている事を示している。次に柔軟仕上げ剤Sの挙動をみると、洗濯0分後から1440分後までの臭気指数相当値は24.0から26.0とほぼ変化せず一定の値を示した。これは洗濯直後から1日経過しても洗濯直後の香りの強さが変わらないことを示している。柔軟仕上げ剤Lは洗濯0分後の値は13.0であるが60分後には26.0と2倍に増加し、その後1440分後までほぼ一定の値を保った。すなわち洗濯直後から60分後にかけて急激に香りが強くなり、その香りの強さを1日後まで維持する事が分かった。

以上のように、柔軟仕上げ剤3種の香りの強さの持続性は、洗濯4時間後までは香りが強いがその後1日後までにかけて香りが大きく減少するもの(柔軟仕上げ剤F)、洗濯直後の香りの強さを1日経過後もほぼ一定に維持するもの(柔軟仕上げ剤S)、洗濯直後から1時間後までに急激に香りが強くなり、その後1日後まで香りの強さをほぼ一定に維持するもの(柔軟仕上げ剤L)と3種3様であることが分かった。

香りの強さの変化および持続性は、調合された香料物質の揮発性が関係する⁹⁾。柔軟仕上げ剤Fの値は洗濯4時間後をピークにその後急激に減少していることから、揮発性の高い成分の香料が多く含まれていることが考えられ、4時間後までに香料が揮発し香りが消失したことが推察できる。洗濯直後から1日後まで香りの強さの変化がほとんどなかった柔軟仕上げ剤Sは、揮発性の高い成分と低い成分がバランスよく配合され香りが持続したと考える。柔軟仕上げ剤Lは揮発性の高い成分は1時間後までに飛び、揮発性の低い成分により香りが持続したと考える。これらの事は図1の香りの質の経時変化とも対応している。

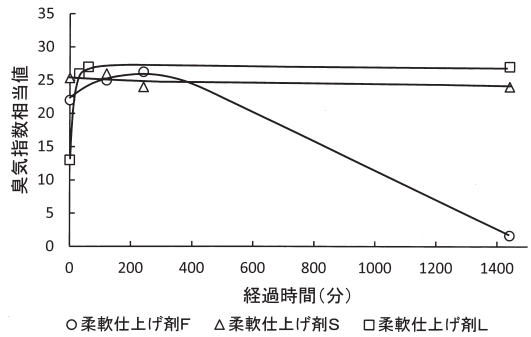


図3. 各種柔軟仕上げ剤を使用して洗濯した綿布に残存した香りの臭気指数相当値の経時変化

2) 衣類用香り付け剤

図4は3種の衣類用香り付け剤で処理した試料に残存した香りの強さの経時変化を示している。香り付け剤Aの臭気指数相当値は、洗濯0分後に20.5を示した値が240分後までに徐々に13.0へと減少するが、1440分後になると値は21.5に増加し0分後と同程度の値に回復した。香り付け剤Rは洗濯0分後に20.5を示した値が120分後に12.1まで減少し、1440分後に18.6まで回復した。香り付け剤Eは0分後に18.3を示した値が時間経過に従い徐々に減少し240分後には10.0と約半減し、その後1440分後までほぼ一定の値を示した。

以上のことから、香り付け剤Aと香り付け剤Rは洗濯直後から4時間後までにかけて揮発性の高い香料成分が消失し、4時間後から1日後にかけて徐芳性の成分が出て洗濯直後と同程度の香りの強さに戻ったことが考えられ、香り付け剤Eも4時間後までに揮発性の高い成分がなくなるが、残香成分は1日後まで持続性のある成分であることが推察できる。

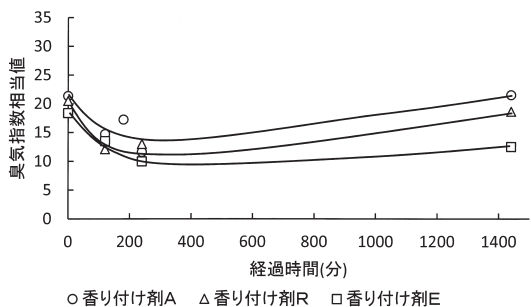


図4. 各種衣類用香り付け剤を使用して洗濯した綿布に残存した香りの臭気指数相当値の経時変化

引用文献

- 1) 山田勲：織消誌, 52 (12), 763-760 (2011)
- 2) 中村和吉：オレオサイエンス, 13, (11), 527-532 (2013)
- 3) 小谷友理子, 小林靖之, 後藤景子：繊維製品消費科学, 55 (7), 555-562 (2014)
- 4) 石上真由：におい・かおり環境学会誌, 36 (2), 90-95 (2005)
- 5) Ormancey X, Puech S, Coutiere D : *Perfum Flavorist*, 25 (1), 24-29 (2000)
- 6) 喜多純一：パーチャルリアリティ学会誌, 18 (2), 103-109 (2013)
- 7) 環境庁大気保全局：においの用語と解説, 臭気対策研究協会 (1990)、中島利誠：生活環境論, 光生館, p88 (2008) など
- 8) T.Stone et.al : *Sensory Evaluation by Quantitative Descriptive Analysis*, *Food Technol.*, 28 (11), 24 (1974)
- 9) 川崎通昭他：におい物質の特性と分析・評価, フレグランスジャーナル社 (2003)