

洗剤[5]：漂白剤・漂白活性化剤

(Ver.1.00, 2006.9.28)

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

漂白剤は汚れの色素、または汚れ自体を酸化作用又は還元作用で化学的に分解する薬剤で、家庭用では洗濯用、台所用等の漂白剤が販売されています。また最近では漂白活性化剤といって汚れの部分に選択的に漂白作用を起こす成分が注目を集めています。

(1) 漂白剤と酸化・還元

漂白剤は、酸化漂白剤と還元漂白剤に分けられ、酸化漂白剤は更に塩素系漂白剤と酸素系漂白剤に分けられます。塩素系漂白剤の代表的なものは次亜塩素酸ナトリウムで、他にサラシ粉があります。酸素系漂白剤には粉末状の過炭酸ナトリウムと過ホウ酸ナトリウム、液体状の過酸化水素が挙げられます。また還元漂白剤には二酸化チオ尿素やヒドロサルファイトナトリウムがあります。

漂白剤の作用を理解するためには、まず酸化と還元に関する知識を整理する必要があります。酸化と還元は以下のようにまとめられます。

酸化：酸素を与える、水素を奪う、電子を放出させる

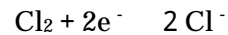
還元：酸素を奪う、水素を与える、電子を獲得させる

上記のように酸素を与えるか奪うか、水素を与えるか奪うか、または電子を放出させるか獲得させるかで酸化か還元かが判定できます。

私たちの身近な環境中で酸化・還元に関連する事象としては、金属のサビや食品などの酸化現象などが挙げられます。金属のサビとして、たとえば鉄は空気中の酸素で酸化され、赤サビ(Fe_2O_3 : 酸化鉄()、三酸化二鉄、酸化第二鉄) になります。空気中の酸素といっても、一般の酸素分子(O_2) はそれ自体で比較的安定しており積極的な酸化作用を引き起こすための酸化剤とはよばれません。酸化剤とよばれるものは積極的に原子状

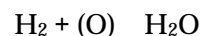
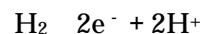
酸素(O) を発生させると仮定できる物質です。

例えば塩素ガスの酸化作用を考えると、以下のような反応式として表されます。



化学の専門家は のタイプの表示を好みますが、一般には のほうが理解しやすいでしょう。式で表された(O)は相手物質に与える酸素原子で、特に発生期の酸素といわれるものですが、反応式の中でこの(O)が多く発生するものの酸化力が大きいとします。

一方、還元作用については水素ガス(H_2)を例として考えましょう。水素ガスは本来活性化に乏しく、そのままでは還元作用は非常に弱いのですが、白金等の触媒が共存すると相応の還元作用がみられるようになります。この水素の還元作用は次式のように表されます。



化学分野では 式が一般的ですが、これも 式の(O)を奪うことを連想させる表現の方がなじみやすいでしょう。

また上記の(O)と混同しやすい用語に、活性酸素、酸素(フリー)ラジカルが挙げられます。ラジカル(= 遊離基) とは不対電子をもつ化学種のことです。例えばR - CH_3 の形で共有結合しているメチル基が切断した場合に「 $\cdot\text{CH}_3$ 」の表現で表されるラジカルが生じたと考えます。ここの「 \cdot 」は不対電子対を意味しますが「 - 」で表した共有結合が切れて生じたものです。このラジカルは不安定で、非常に反応性に富みます。よって上記の(O)で示した原子状酸素も一種のラジカルだということになります。

しかし医学・生化学関係ではもっと範囲を限定した意味で用いられています。活性酸素・酸素ラ

ジカルは空気中の酸素が変化して生成した、より活性度の高い化学種で、スーパーオキシドイオン： $O_2^{\cdot-}$ 、一重項酸素： $!O_2$ 、過酸化水素： $H-O-O-H$ 、ヒドロキシルラジカル： HO^{\cdot} の4種類の化学種が知られています。スーパーオキシドイオンは普通の酸素分子に外部から電子が一つ加わったもので、普通の酸素分子よりも不安定になって反応性が高くなっています。一重項酸素は酸素分子を構成する2つの酸素原子の対電子が一方に移動してしまったものです。なお、普通の酸素分子を三重項酸素とよびます。過酸化水素は体内ではスーパーオキシドイオンが発生した際、それを除去するために体内の酵素が作用して作られるものです。作用する酵素はスーパーオキシドディスムターゼというもので、スーパーオキシドイオンを三重項酸素と過酸化水素に変えてしまいます。また過酸化水素は更にカタラーゼという酵素によって三重項酸素と水分子に変えられ害はなくなります。

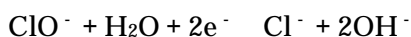
このように、生化学・医学分野では活性酸素や酸素ラジカルに対して、特定の具体的なイメージを重ね合わせた用語として認識されていますので、漂白等の酸化作用に関しては「酸素ラジカル」との用法は避けた方が混乱を防ぐことができるでしょう。

(2) 各種漂白剤

1) 次亜塩素酸塩($NaClO$ 、 $Ca(ClO)_2$ など)

次亜塩素酸は $HClO$ で表されますが、この H が Na に代わったものが次亜塩素酸ナトリウム(次亜塩素酸ソーダ)です。次亜塩素酸ナトリウムはアルカリ条件下で安定で、 $pH11 \sim 12.5$ 程度に調整されたものが多くみられます。

次亜塩素酸塩は次式のような反応で酸化作用を呈します。



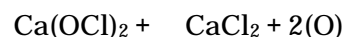
よって基本的には、次亜塩素酸ナトリウムは次のように単純な形で原子状酸素を放出すると考えられます。



次亜塩素酸ナトリウムは家庭用品として衣

類用、台所用等の漂白剤として広く使用されてきましたが、最近是一般漂白剤としてはあまり用いられなくなってきました。酸化力が非常に強く、衣類や食器等にダメージを与えやすく、また酸性溶液に接触させると塩素ガスが発生して危険だからです。現在は、カビとり剤、トイレ用洗浄剤、排水パイプ用洗浄剤等の主要成分として重要です。カビに対する分解力は非常に強力で、一般の界面活性剤主体の洗剤でいくら洗っても除去できないカビを、接触させるだけで色素を分解したり、カビ自体を溶解してしまいます。トイレ用洗浄剤では汚れの中の有機物質を分解することによって汚れを除去します。また、排水パイプ用洗浄剤では、その主要因の毛髪などをアルカリ条件下で酸化分解して溶解してしまいます。

サラシ粉は次亜塩素酸カルシウム($Ca(OCl)_2$)を主体とした漂白剤ですが、次亜塩素酸カルシウムは次のように反応して原子状酸素を発生させます。



但し、サラシ粉は安定な粉末なのですが、不溶性の不純物が混ざっているため使用時には上澄み液を用いなければならず扱いがやや面倒であるため、次亜塩素酸ナトリウムに取って代わられました。

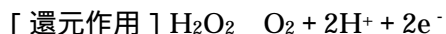
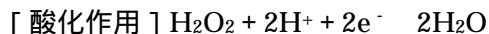
なお、次亜塩素酸塩ではない次亜塩素酸も強い酸化作用がある物質です。塩素を含んだ水道水を電気分解して得られる酸性電解水に洗浄作用があるとされるのは、電気分解によって次亜塩素酸が生じるためだといわれています。次亜塩素酸の水溶液は不安定で塩酸、酸素、塩素酸を生じます。



2) 過酸化水素($H-O-O-H$)

過酸化水素は空気中の酸素がもととなって体内生成される活性酸素の一種としても注目されていますが、過酸化水素を多く含んだものは一般の酸化漂白剤として用いられています。

過酸化水素は一般には酸化剤として作用しますが、過マンガン酸カリウムなどのより強力な酸化剤に対しては還元剤として働きます。



以前は過酸化水素の3%水溶液（オキシドール）が消毒用に使用されていましたが、酸化作用で組織を傷めるという理由等で使用されなくなりました。一方、家庭用漂白剤としては衣類用を中心によく用いられるようになりました。漂白剤の中では作用は穏やかで、色物や絹や毛などのデリケートな繊維にも使用できるタイプとして用いられています。但しアルカリ条件下では作用が激しくなるので注意する必要があります。

3) 過炭酸ナトリウム(2Na₂CO₃·3H₂O₂)

過酸化水素を炭酸ナトリウムと反応させて得られます。安定な固体粉末で、扱いやすい漂白剤商品に用いられています。水溶液ではアルカリビルダーである炭酸ナトリウムを放出し、そのアルカリ条件下で過酸化水素は次のようにパーヒドロキシイオン(HOO⁻)を生成し、これが酸化反応に寄与すると考えられています。



過酸化水素を主体とした漂白剤よりは作用が強く、毛や絹などのデリケートな繊維には用いることができませんが、衣類の染料を分解するほどの作用はないので色物にも用いることができます。

4) 過ホウ酸ナトリウム(NaBO₃·4H₂O)

白色の粉末で4水塩と1水塩があります。65以上で過酸化水素を放出し、水溶液はアルカリ性を呈します。高温洗濯用の洗剤に配合されることの多い漂白剤で、日本ではあまり用いられることはありません。



5) ハイドロサルファイト(Na₂S₂O₄)

還元漂白剤の代表的な物質で、湿った空気中では分解して効力を失います。水溶液はpHによって作用が変化し、酸性では分解が促進されむらになりやすく、繊維製品の漂白では弱酸性～弱アルカリ性で用います。

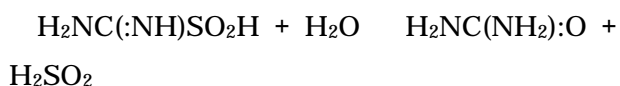


還元漂白剤は酸化漂白剤と比べて作用が穏やかで、一般には酸化漂白剤が多く用いられます。但し、還元漂白剤の特徴を活かした用途があります。その一つが酸化で劣化したものの回復で、蛋白質繊維等が空気酸化で黄変したものの、また酸化漂白剤で黄変したものに還元漂白剤を作用させると、ある程度の黄変回復が期待できます。また、サビ汚れ等にも還元漂白剤での処理が有効に作用します。

但し、衣類に処理される染料の中で還元によって色落ちしてしまうような種類のものがあります。木綿繊維の高級品に用いられる建て染め染料（バット染料）がその代表的なもので、還元すると水溶性に、酸化すると水不溶性になる性質を有しています。

6) 二酸化チオ尿素(H₂NC(:NH)SO₂H)

ホルムアミジンスルフィン酸、アミノメタンスルフィン酸とも呼ばれる還元剤です。スルフィン酸とは一般式R-SO₂Hで表される化合物を示す用語です。水中で加熱する、アルカリで処理するとスルホキシル酸(H₂SO₂)が発生し、このスルホキシル酸が以下のように反応して還元作用が発現すると考えられます。

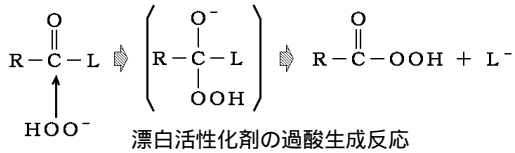
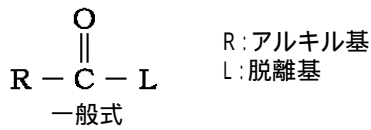


この二酸化チオ尿素を主成分とした家庭用還元漂白剤が、鉄サビの除去や塩素系漂白剤による黄変回復等を目的とした商品として販売されています。

(3) 漂白活性化剤

漂白剤の効果を高める基材を漂白活性化剤といいます。欧州では酸素系漂白剤配合の洗剤を用いて高温で洗浄することが多かったのですが、環境問題への対応から洗濯温度が低温化し、漂白力の弱さが問題となりました。そこで、一般の漂白剤よりも高い酸化力を発揮する手段として、それ

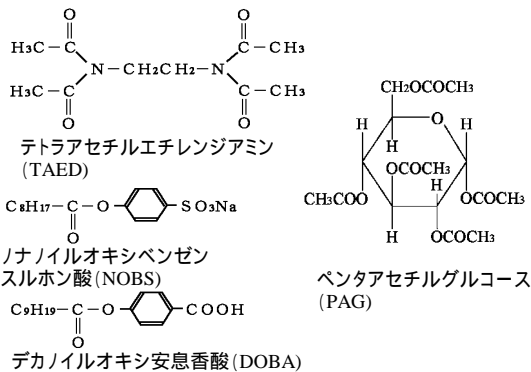
自体は漂白効果を持たないが、洗濯液中で過酸化水素と反応して酸化力の高い有機過酸に変わる物質の利用が注目されました。これが漂白活性化剤とよばれるものです。



漂白活性化剤

上記のR-CO-OOHが有機過酸で、一般の過酸化水素やパーヒドロキシリオン(HOO⁻)よりも強い酸化力を有しており、少量で従来の酸素系漂白剤単独使用よりも高い漂白力を示します。一般にはパーヒドロキシリオン供給元としての過炭酸ナトリウムと一緒に配合して使用されます。

実際の種類としては図 6-5 のようなものが挙げられます。生成される有機過酸はTAEDとPAGではCH₃COONa、NOBSではC₈H₁₇COONa、DOBAではC₉H₁₉COONaとなります。有機過酸を生成する効率ではTAEDやPAGが有利になりますが、汚れ等に選択的に吸着するという点ではNOBSやDOBAが有利になります。



漂白活性化剤の種類