

## 論 文

## 硬水イオンを用いた食器洗浄技術の開発

Development of Dishwashing Technology with Ions of Hard Water

坂 根 安 昭\*

Yasuaki Sakane

## 要 旨

洗浄に用いる水に $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{Mg}^{2+}$ のイオンが多い硬水を用い、さらにすすぎにこれらのイオンが少ない軟水を用いることにより、洗剤なしでも高い洗浄性能を有する食器洗い乾燥機を開発した。これは、イオン交換樹脂を用い、洗浄時にはこれに食塩水を流すことにより蓄えられている $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{Mg}^{2+}$ を脱離させて硬水を生成して洗浄を行い、すすぎ時には、水道水中の $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Mg}^{2+}$ をイオン交換樹脂で除去した軟水ですすぐものである。これにより、卵等のたんぱく質汚れを硬水が有する塩溶効果によって溶かして洗浄力を向上させるため高い洗浄性能が得られ、さらに、軟水ですすぐためウォータースポットの生成を抑えた高度なすすぎを実現することができた。

We have developed a dishwasher featuring powerful washing ability without detergent realized by hard water washing and soft water rinsing. Ion exchange resin, which can either adsorb ions in water or desorb ions on itself, plays a major role in this system. In the washing process, the ion exchange resin desorbs ions,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  accumulated in rinsing process, into brine passing through it. Then the resulting brine is used as hard water. Even protein dirt such as dried egg-drips can be solved and washed off by the salting-in effect without detergent. In the rinsing process, the ion exchange resin adsorbs ions as  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  from tap water passing through it. Then this deionized water is used as soft water. This gives good rinsing with satisfactorily scarce water spots after drying process.

## まえがき

近年食器洗い乾燥機は、使い勝手、洗浄能力が高まり、また設置性の良いスリムタイプが登場して以来、主婦が一番欲しい家電製品ということで市場は急速に拡大している。それに伴ってメーカー間の競争も激しくなっている。その中で、最近では、多くのメーカーが環境配慮型のコースとして、洗剤なしコースを搭載している。これは、温度シーケンスを工夫したものであり、トーストを載せた皿のようなごく軽い汚れに限定したものである。

我々は、よりヘビーな汚れにおいても洗剤レスで洗浄することを目標に検討を重ね、汚れの中でも特に洗剤なしでは洗浄困難な卵などのたんぱく質汚れが常温の硬水で溶解しやすいことを見出した。さらに、軟水ですすぐと高度なすすぎが可能であることと合わせ、新規概念の硬水洗浄・軟水すすぎというイオン洗浄技術を開発した。本論文では、このイオン洗浄のメカニ

ズムとこれを応用した洗浄システムについて報告する。

## 1. 洗浄の原理

## 1・1 洗浄工程における塩溶効果

食器洗い乾燥機における汚れの種類は、大きく分けてたんぱく質汚れ、油脂汚れ、でんぷん汚れの3つに分類することができる。このうち、油脂汚れ及びでんぷん汚れは十分な温度・時間及び機械力により洗剤なしでも洗浄することが可能である。しかし、卵を代表とするたんぱく質汚れは温度を上げると変性により凝固してしまい、洗剤を用いずには洗浄することが困難であった。そこで、いろいろな改質した水を用いてたんぱく質の洗浄性能を検討した結果、硬水成分が常温においてたんぱく質を溶解しやすいことを実験により見出した。

写真1は、ガラス板に卵黄を薄く塗布・乾燥後、常

\* 電化システム事業本部 調理システム事業部 第2技術部

温の硬水 (a) と水道水 (b) を汚れの上に滴下し (1 ~ 2 滴), 5 分後の汚れの溶解状態を観察したものである。水道水よりも硬水のほうが汚れが溶解しやすいことがわかる。このように,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等の陽イオンがたんぱく質を溶解させる作用を塩溶効果という。

図 1 は, 塩溶効果の作用を示すモデルである。たんぱく質の基本構造は, アミノ酸がペプチド結合で多数個つながり, さらにそれらが相互作用により様々な結合形態により 3 次元構造をとっている。この結合形態には, 共有結合, 水素結合, 疎水性相互作用, 静電的相互作用, ファンデルワールス相互作用がある。このうち, 静電的相互作用においては, カルボキシル基 ( $-\text{COO}^-$ ), アミノ基 ( $-\text{NH}_3^+$ ) 等がその作用を担う。この静電的相互作用でたんぱく質を構成している部分は, 硬水のような低濃度の塩溶液のもとで, 硬水陽イオンがカルボキシル基と反応し, たんぱく質をつなぐ静電的相互作用を断ち, すなわちたんぱく質を解離・溶解させる。この塩溶効果に対するイオン強度は,

$\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \dots$  となり, 硬水イオンである  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  の陽イオンが

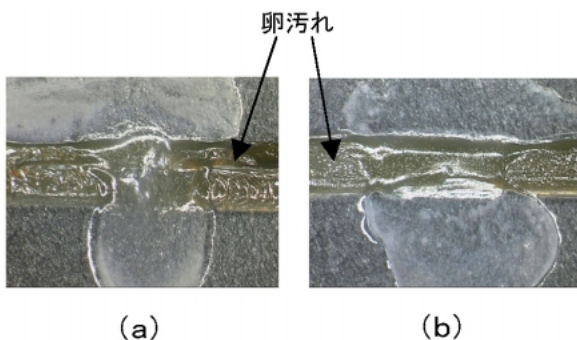


写真 1 卵汚れの溶解写真 (a) 硬水, (b) 水道水  
Photo 1 Dissolution photograph of the egg dirt with hard water (a), and tap water (b).

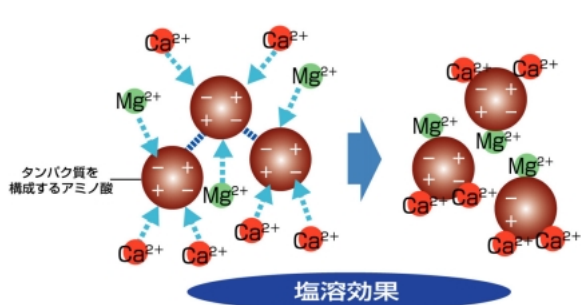


図 1 塩溶効果のモデル  
Fig. 1 Model of the salting-in effect.

最も強い効果を示す。また, 食塩水の  $\text{Na}^+$  の陽イオンも硬水イオンほどではないが塩溶効果を示す。

実際に, どれくらいの硬度から洗浄水として機能するのかを実験により求めた。卵黄を透明ガラスコップの内面に塗布して 1 時間放置後, 常温の各種硬度の水を注入して 20 回振り, 残存する卵汚れの面積を測定することにより測定した。その結果, 硬水では硬度 140ppm 以上の水から洗浄効果が得られることがわかった。

### 1・2 すすぎ工程における軟水の効果

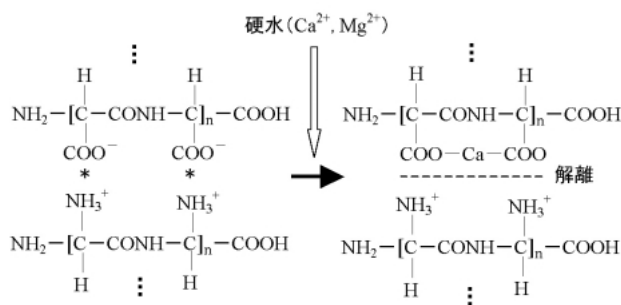
給水中に  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  が多い場合, 乾燥工程において食器表面に付着した水滴が蒸発した後に白い斑点状の跡 (ウォータースポット) が残りやすい。これは, 給水中の炭酸水素カルシウム等の炭酸水素塩が

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  によって析出する炭酸カルシウムなどによるものである。これを防止するには, 給水を軟水化して  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  を除去することが有効である。

図 2 は, 給水硬度とウォータースポット生成率の関係を示す図である。炭酸水素塩等が全国平均レベルである八尾市水をベースにカルシウムを添加して各種硬度の水を作り, 透明ガラスコップの外周面に直径 1mm から 4mm の水滴 70 個を強制的に付着させた後, 乾燥を行った。硬度は滴定法により測定した。このとき生成された視認しうるウォータースポットの数をカウントし,

ウォータースポット生成率 = (生成されたウォータースポット数) / (食器表面に付着させた水滴の数)

として算出したものである。これより, 例えば目安として, ウォータースポット生成率を 3 割に減らすには硬度約 25ppm 以下まで軟水化すればよいことがわかる。



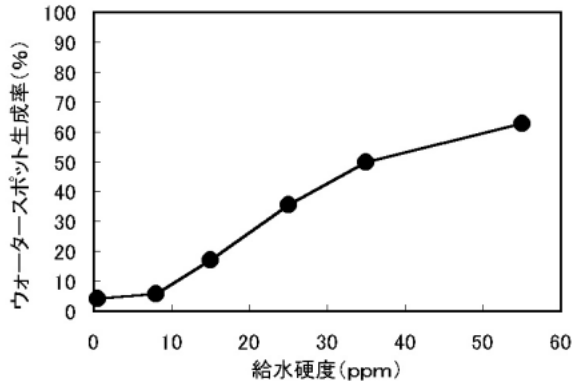


図2 ウォータースポット生成率  
Fig. 2 Formation rate of water spots.

## 2. 洗浄システム

### 2.1 イオン交換ユニット

洗浄工程において硬水を用い、すすぎ工程において軟水を用いることが有効であることがわかり、これを洗浄システムとして実現するために陽イオン交換樹脂を用いて硬水・軟水生成ユニットを構成した。

図3は、陽イオン交換樹脂による硬水・軟水生成ユニットの模式図である。(a)は、硬水生成状態を

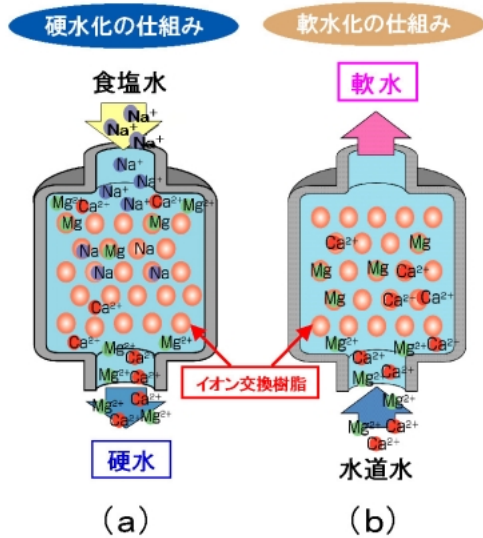
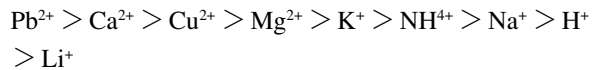


図3 イオン交換樹脂による硬水 (a)、軟水 (b) 生成のユニット

Fig. 3 Generation unit of hard water (a) and soft water (b) with the ion exchange resin.

表し、前回の運転におけるすすぎ工程で陽イオン交換樹脂に蓄えられた $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ は、高濃度の食塩水を通水することによりイオン強度のバランスから食塩の $\text{Na}^+$ と置換され、出口から硬水として排出される。(b)は、軟水生成状態を表し、陽イオン交換樹脂に水道水を給水するとその中に含まれている低濃度の $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ は、陽イオン交換樹脂のイオン選択性によって $\text{Na}^+$ イオンとの置換により除去され、軟水として出口から排出する。この陽イオン交換樹脂のイオン選択性は、以下の順位となる。



### 2.2 イオン交換樹脂の設計

図4は、ガラスカラムにイオン交換樹脂を充填し、これに全国平均レベルである硬度60ppmの水道水を通過させ、出口の硬度を滴定法により測定し、

軟水化率 = (入口硬度 - 出口硬度) / 入口硬度  
により算出したものである。このとき、イオン交換樹脂の体積と通過流速を変えることによりSV (Space Velocity, 空間速度) を変えて測定した。使用したイオン交換樹脂は、三菱化学(株)の強酸性陽イオン交換樹脂ダイヤイオンSK1B (有効径0.4mm以上) と同じくSK1BS (有効径0.15mm以上) である。両者のイオン交換樹脂を比較した場合、粒径の小さなSK1BSのほうが同一のSV値に対して軟水化率が優れている。日本のほとんどの地域の水道水が硬度120ppm以下とされており、硬度120ppmの水道水を給水として用いると想定した場合に軟水として前記の目安硬度25ppm以下に抑えるためには、SK1BSを用いるならば、SVを8500 (1/hr) 以下に設計する必要があることがわかる。

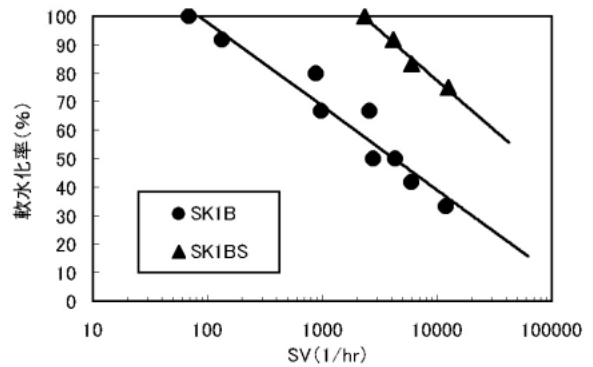


図4 軟水化率とSVの関係

Fig. 4 Relation between the leakage rate of hard water ions and SV.

### 2・3 イオン交換樹脂の再生

図5は、45ccのイオン交換樹脂SK1BSをカラムに充填し、硬度60ppmの水道水15リットルをゆっくりと通過させて硬度成分を蓄えさせた後、塩分濃度5%の水を100ccずつダウンフローさせて出てきた水の硬度を測定し、脱着した硬度成分重量を算出し、さらに再生効率=脱着した硬度成分重量/蓄えた硬度成分重量

により算出したものである。これより、例えば5%食塩水を150cc通水することにより75%の再生効率となることがわかる。

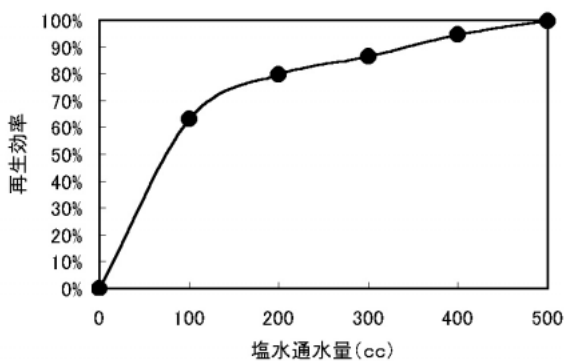


図5 イオン交換樹脂の再生効率  
Fig. 5 Regeneration efficiency of the ion exchange resin.

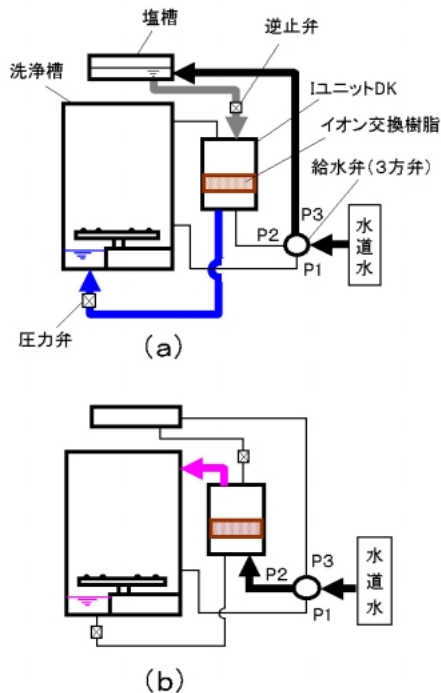


図6 洗浄工程 (a) とすすぎ工程 (b) の給水回路  
Fig. 6 Water circuit of the washing process (a) and the rinsing process (b).

### 2・4 給水回路

図6は、洗浄工程の硬水生成時における給水回路 (a) と、すすぎ工程の軟水生成時における給水回路 (b) を示す。硬水生成時には、まず、3方給水弁のP1を開いて予め水道水を洗浄槽へ給水しておく。次に、P3を開いて塩槽に給水し、一定濃度・一定量の食塩水を生成する。次にサイフォン現象によって食塩水を上方からIユニットDKの中のイオン交換樹脂へと給水させ、洗浄槽底部から高濃度の硬水を供給することにより、洗浄水の硬度を高めるとともに所定塩分濃度とする。軟水生成時には、P2を開いて水道水を下方からIユニットDKのイオン交換樹脂を通過させることにより軟水化させて洗浄槽に供給させる。

### 3. 商品化

写真2は、硬水・軟水によるイオン洗浄技術を用いて商品化したQW-A60である。

図7は、全国平均レベルの硬度60ppmの水道水を給水圧0.2MPaで給水し、標準コースのシーケンスに



写真2 卓上食器洗い乾燥機 QW-A60  
Photo 2 Countertop Dishwasher QW-A60.

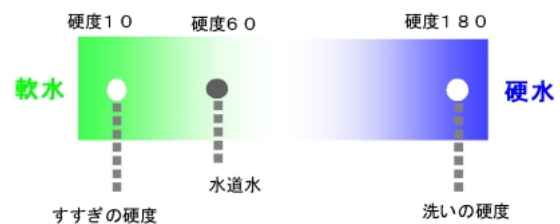


図7 洗浄とすすぎに用いる硬水と軟水の硬度  
Fig. 7 Hardness of hard water and soft water which use washing and rinsing.

よって運転する場合の洗浄時の硬水硬度とすすぎ時の軟水硬度を示す。また、水道水硬度が低い地域でも十分な洗浄性能が得られるように、洗浄時の塩分濃度を設定している。

商品化においては、さらに、超音波ミストによる吸水・蒸らし効果の付加と、洗浄シーケンスの最適化を行い、優れた洗浄性能を得ることができた。

## むすび

以上硬水・軟水によるイオン洗浄技術の開発背景及び技術内容について紹介を行った。

その結果、次のことが明らかになった。

(1) 硬水イオンである  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、そして  $\text{Na}^+$  は、塩溶効果により常温でたんぱく質汚れを溶解しやすい。

(2) 軟水化した水ですすぐことにより、ウォータースポットの生成を抑制することができる。

(3) 硬水で洗浄し、軟水ですすぐことにより、高い洗浄性能を得ることが可能である。

塩を使って洗うイオン洗浄技術は、新たな洗浄方法として消費者に浸透しつつある。今後も現状の技術に満足せずに新しい技術に挑戦し、消費者に満足して頂ける商品を提供したいと考える。

## 謝辞

本開発を行うにあたり御協力頂いた電化商品開発センター、日本錬水株式会社の関係各位に深く感謝致します。

## 参考文献

- 1) ジャンークラウド シェフテル他, “食品タンパク質ハンドブック”, NTS(1988).

(2003年5月27日受理)