羊毛の酸化およびサクシニル化による消臭機能の付与 －アンモニアおよびアルキルアミンに対する消臭性－

昭和女子大学 生活科学部 小原 奈津子

Deodorization Performance of Oxidized and Succinylated Wool Fibers － Removal of Ammonia and Alkylamines －

Natsuko Kohara

Faculty of Human Life and Environmental Sciences, Showa Women's University, 1-7-57 Taishido,
Setagaya-ku, Tokyo 154-8533, Japan

Abstract : This report describes the addition of deodorizing functionality to wool fibers by chemical modification for recycling used wool into a functional fiber material. Wool fibers were oxidized and succinylated and the effects of these treatments on ammonia sorption were evaluated. Oxidation significantly improved the ammonia sorption of wool fibers. The oxidized wool fibers also considerably sorbed methyl amine and dimethyl amine, though butyl amine and trimethyl amine were poorly sorbed. Ammonia sorbed rapidly with sulfuric acid groups but sorbed more slowly with carboxylic groups in oxidized and succinylated wool fibers. The sorbability of oxidized wool fibers after repeated sorption could be completely restored by washing with 0.5mM sulfuric acid.

(Received 7 January, 2011 ; Accepted 7 March, 2011)

1. 緒 言

年間の未脱脂羊毛繊維の世界生産量は 2.2×10^9 kg に及び、これらの羊毛から繊維製品が製造される工程で、あるいは製品として使用された後の使用済み繊維製品として、廃羊毛繊維が多量に排出されている。衣料品のリサイクルは近年アパレル企業等の課題として取り組まれ始めているが、ほとんどの場合、別の衣料品へのリユースやウェス、マットなどの衣料品ほど高い品質が求められていない繊維製品、あるいは中には、量的には少ないが植物栽培用、農業用資材への利用も試みられている。羊毛繊維は複雑な微細構造と複合的な化学構造を有するが、材料化学的な観点からみると、主成分は多様な反応性官能基を含むタンパク質である。従って、その反応性に着目すると、羊毛繊維は化学修飾による高度な機能化への可能性を有していると考えられる。この見地に立ち、著者らは廃棄羊毛を化学修飾することにより機能性材料に再資源化することを最終目的として、羊毛の機能化のための簡便な化学処理法を検討してきた[1-3]。

他方、生活の中の臭いは炭水化物、タンパク質および高級脂肪酸などの生体構成成分が細菌などによって分解されて生ずる揮発性分子の混合物で、300～400 種類のものが知られている[4]。悪臭は生活空間の様々なところで発生し、わずかな量でも人に不快感を与える。代表的な強い悪臭成分としてはアンモニア(尿、汗、体臭などの刺

激臭)、トリメチルアミン(魚の腐敗臭)、メチルメルカプタン(野菜の腐敗、にんにく臭)アセトアルデヒド(刺激臭)などがよく知られている。これらの分子のそれぞれが臭いの感覚を引き起こす最小値としてしきい値(mg/L)が定義されており、アンモニア：1.5、トリメチルアミン： 2.7×10^{-5} 、メチルメルカプタン： 7.0×10^{-5} 、アセトアルデヒド： 1.5×10^{-3} が各悪臭成分のしきい値である[4]。衣料用繊維への消臭加工は物理的吸着能、アニオンあるいはカチオン性イオンによるイオン交換能、金属錯体による触媒機能など種々の機能の付与によるものが一般に提案されている。金属を含む人工酸化酵素の担持による消臭性能の発現機構は白井らによって詳細に報告され[5,6]、銅化合物を用いた媒染染色した繊維がメルカプタン化合物に消臭機能を発現することが中西らによって報告されている[7]。しかし、その他の加工における消臭機能の発現については消臭機構の解明というよりもむしろ実用的観点からの開発研究が多い。そこで著者は廃棄羊毛を、生活空間のなかで使用できる高い消臭機能をもつ住宅用あるいは産業用材料として再資源化できる方法を開発することを目的とし、本研究では酸化による羊毛中の酸性基の増強によりアンモニアやアミン類に対する高い収着能の付与を試みた。類似の羊毛の改質加工として、30℃ の2% 過マンガン酸カリウム水溶液で15分間酸化するとアンモニア収着速度は速くなるが、収着率の向上効果は比較的小さいことが報告されている[8]。これまでの羊毛の

酸化に関する研究報告[9]から、上記の反応条件ではおそらくごくわずかな量のシスチン残基が酸化されていると推測される。本研究では過ギ酸を酸化剤として選んだが、この過ギ酸酸化ではトリプトファン、メチオニンおよびシスチン残基のみを選択的に酸化し(図1)、ペプチド結合を攻撃することなくシスチン残基をシステイン酸残基に定量的に酸化することができる[10]。この酸化反応では一定以上のジスルフィド架橋が酸化して切断されると可溶化するが、可溶化が起こる前の短い反応時間で反応を止めることにより、適量のシスチン残基のジスルフィド基を酸化分解し、増加したスルホン酸基のイオン交換能によりアンモニアに対する収着能の向上を図った。また、酸化した羊毛をさらにサクシニル化し、カルボキシル基の増強によるアンモニア収着への効果についても検討した。

2. 実験

2.1 試料および化学処理

2.1.1 羊毛試料

ニュージーランド産コリデール種羊毛(トップ)を中村らの方法[11]に従って、エタノールとベンゼンの混合溶液(体積比1:1)に24時間浸漬したのち、ジエチルエーテルで10時間ソックスレー抽出して脱脂した。これを未処理羊毛試料として以下の酸化およびサクシニル化処理を行った。

2.1.2 化学処理

酸化: O'Donnell と Thompson[12]の方法を参考に、98%ギ酸: 14% 過酸化水素水を体積比 70: 30 で混合して室温で1時間放置した後0℃に冷却した過ギ酸溶液中に未処理羊毛を浸漬し(浴比1: 100)、0℃で20分間攪拌した。処理後、蒸留水で酸化羊毛繊維を繰り返し洗浄した。

サクシニル化: 豊田らの方法[13]を参考に、以下の条件で酸化羊毛繊維をサクシニル化した。酸化羊毛繊維を浸漬したpH8の0.07Mリン酸バッファ溶液に(浴比、1: 50)無水コハク酸(6.85g/g・wool)を少量ずつ加え、24時間室温でかくはんした。この間、反応溶液のpHが変化しないように10MNaOH水溶液を適宜滴下した。サクシニル化後羊毛繊維を十分蒸留水で洗浄した。サクシニル化した酸化羊毛繊維中に含まれているNa⁺およびK⁺イオンを、コンスタパワー(アットー)を用いて水中で電解透析して除去した。

2.2 分析および測定

2.2.1 システイン酸の定量

110℃の6M塩酸中(浴比1: 1000)で48時間加水分解した未処理および各処理羊毛繊維を、カラムとしてShim-pack ISA-07/2504(島津製作所)を、移動相として50mMリン酸二水素カリウム水溶液を用いて液体クロマトグラフで分離し、カラムからの溶出液をO-フタルアルデヒドで誘導体化し、450nmの波長で蛍光検出した。

2.2.2 イオウ含有量

未処理羊毛繊維、酸化羊毛繊維および酸化後サクシニル化した羊毛繊維に濃硝酸を加えてマイクロウェーブ試料分解装置(ETHOS-TC, Milestone)により180℃以下で分解し、超純水を加えて50mLに定容した。この溶液を適宜希釈してICP発光分光分析機(ICPS-8100, 島津製作所)を用いてイオウ含有量を測定した。

2.2.3 無水コハク酸の付加率

酸化後サクシニルした羊毛繊維を110℃の6M塩酸中(浴比1: 1000)で48時間加水分解した後、加水分解物溶液を減圧下でエバポレーターにかけて塩酸を可能な限り除去し、さらにMAXI-CLEAN(IC-H, Alltech Associates Inc.)を用いて加水分解物からアミノ酸を除去した後、既報[14]と同様の条件で液体クロマトグラフ分析でコハク酸量を定量分析した。

2.2.4 Na, Kの含有量

酸化後サクシニルした羊毛繊維および同様の処理を施した後電解透析でイオン化合物を除去した羊毛繊維試料の各々を、濃硝酸と過塩素酸(体積比4: 1)中で加熱分解した。加水分解後、純水で20mLに定容し、ICP発光分光分析装置(ICPS-7500, 島津製作所)を用いてNaは589.592nmで、Kは766.491nmで定量分析した。

2.2.5 消臭性能の評価

検知管法: アルミニウム製テドラバッグ(5L)に、標準状態(20℃, 65%R.H.)で調湿した試料(0.5gf)を入れた後、乾燥空気を充填し、これに28%アンモニア水溶液をマイクロシリンジで注入し(初期濃度100ppm)、バッグ中のアンモニアの濃度変化を、アンモニア検知管(GV-100, ガステック)を用いて4時間測定した。

ガスクロマトグラフ法: 乾燥空気を充填して基準物質としてのメチルアルコールと28%アンモニア水溶液との混合溶液(体積比2: 1, 50μL)を注入した三角フラスコ(5L容量)に、上記と同様に調湿した試料(0.5gf)を加え(初期濃度11130ppm)、4時間の濃度変化を熱伝導度セルを搭載したガスクロマトグラフ分析で測定した。ガスクロマトグラフのカラムには、80/100メッシュのSunpak-Aに5%Themon-3000および1%KOHを加えたパックドガラスカラムを用いた。なお、アルキルアミンに対する消臭性を比較した試験の場合、各4.17Mのアンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-ブチルアミン、ジメチルアミン、もしくはトリメチルアミンの水溶液および、基準物質としてジエチルエーテルを用いて同様の試験を行った。

Fig. 1 Oxidation of cystine residues in wool keratin.

3. 結果および考察

3.1 羊毛の化学修飾

表1に、本研究で議論する羊毛試料の処理条件および化学分析結果を試料の略号とともに示す。表1で示すように、0℃の過ギ酸中で20分間という短時間の酸化処理ではあるが、この処理で羊毛繊維中のシステイン酸残基は623μmol/gに増加した。なお、酸化後の羊毛のFTIRスペクトルでは、システイン酸残基のS-O結合の対称伸縮振動に帰属される1040cm⁻¹および同じくS-O結合の非対称伸縮振動に帰属される1175cm⁻¹[15]の吸収ピークが新たに観察された。他方、シスチン-S-モノオキシドのS-O結合の対称伸縮振動に由来する1060cm⁻¹および1070cm⁻¹、あるいはシスチン-S-ジオキシドのS-O結合の対称伸縮振動に由来する1124cm⁻¹[15]における新たなピークはいずれも観察されなかった。この酸化羊毛について、さらにカルボキシル基を増強するために無水コハク酸を用いてサクシニル化した。無水コハク酸は弱アルカリ条件下でアミノ酸側鎖のアミノ基、水酸基あるいはチオール基のような活性水素を有する官能基に、図2のように付加反応し、カルボキシル基を導入することができる[16]。本実験では無水コハク酸の付加率が8.7%の酸化・サクシニル化羊毛繊維(SC/O-W)を得た。この場合導入されたカルボキシル基は870μmol/gに相当する。サクシニル化処理では、処理過程で濃水酸化ナトリウム水溶液およびリン酸緩衝液を用いるため、サクシニル化した羊毛のNaおよびK含有量はそれぞれ848および6μmole/gであり、この処理羊毛中の酸性基はNa⁺あるいはK⁺と塩を形成している。このためSC/O-Wについては、既報[14]と同様にこれらの金属イオンを電解透析で除去し、NaおよびKを含有していないことを確認し、消臭試験に用いた。表1に示すように、酸化後サクシニル化するとシステイン酸残基量およびイオウ含有量は減少した。このことから酸化・サクシニル化された羊毛中のスルホン酸基とカルボキシル基が豊富な部分は一部可溶化したと推測される。

3.2 酸化およびサクシニル化による消臭性付与効果

はじめに、テドラーバッグとガス検知管を用いて

Fig. 2 Succinylation of wool fibers.

100ppmのアンモニア環境下における未処理羊毛(W)と酸化羊毛(O-W)の収着速度を測定した。消臭性試験を行う前に、試料羊毛は標準状態(20℃, 65%R.H.)で調湿した。調湿したWの水分率は12.9%、同じくO-Wの水分率は11.5%で、両者の水分率には大きな差はなかった。図3にテドラーバッグ中のアンモニアの初期濃度に対する残留率を、標準偏差と共に示す。一般に知られているように、この実験結果でも羊毛は一定のアンモニア収着性能を示したが、酸化処理によってアンモニア収着性能は著しく向上した。

次に、さらに負荷の大きい条件として、アンモニア濃度が約11130ppmの環境下での収着速度を、ガスクロマトグラフ分析によって測定した(図4)。アンモニア濃度が高い環境下では、Wの収着は初期濃度の20%程度にとどまった。他方、このような環境下でもO-Wは顕著な収着性能を示した。比較のため、消臭剤として一般に知られている粒状活性炭の収着性能についても評価したところ、実験開始後120分に残留濃度が20%近くとなったがその後若干増加し、一度収着したものが脱離している状況が観察された。これは、アンモニアは活性炭に対しては物理的に吸着していることを示唆している。同様にSC/O-Wの収着性能も評価したところ、SC/O-Wも高いアンモニア収着性能を示した。しかし、調湿したSC/O-Wの水分率は14.5%で、O-Wよりやや高く、また、O-Wに比べてカルボキシル基量が多いにもかかわらず、SC/O-Wの収着性能はO-Wには及ばなかった。これは、SC/O-WはO-Wに比べてスルホン酸残基が少ない(表1)ことに起因している

Table 1 Chemically treated wool fibers used in the experiments.

Abbreviations	Chemical treatments	Amount of cysteine acid residue (μmol/g)	Sulfur content (%)	Add-on of succinic anhydride (%)
W	Intact	199	3.1	-
O-W	Oxidation with performic acid	623	3.0	-
SC/O-W	Oxidation and succinylation followed by deionization	502	2.6	8.7

Fig. 3 Ammonia sorbability of oxidized wool fibers evaluated by a gas tester.
Initial concentration of NH_3 : 100 ppm.
I : standard deviation.

Fig. 4 Ammonia sorbability of oxidized wool fibers.
Initial concentration of NH_3 : 11130 ppm.
I : standard deviation.

Table 2 Amine-absorbability of oxidated wool fibers.

Residual amines (standard deviation, %)									
	after	0 min	60 min	240 min		after	0 min	60 min	240 min
NH_3					$C_4H_9NH_2$				
W		100(0)	7(1)	1(2)	W		100(0)	96(2)	100(0)
O-W		100(0)	0(0)	0(0)	O-W		100(0)	98(4)	100(0)
CH_3NH_2					$NH(CH_3)_2$				
W		100(0)	10(9)	0(0)	W		100(0)	96(4)	71(6)
O-W		100(0)	0(0)	0(0)	O-W		100(0)	27(5)	2(2)
$C_2H_5NH_2$					$N(CH_3)_3$				
W		100(0)	81(14)	52(11)	W		100(0)	92(9)	88(10)
O-W		100(0)	40(8)	26(18)	O-W		100(0)	84(16)	81(9)

ものと考えられる。因みにシステイン酸の pK_1 は 1.3 で、コハク酸の pK_1 は 4.2 である。これらのことから、強酸性で解離度の高いスルホン酸基は、弱酸性で解離度の低いカルボキシル基よりアンモニアの吸着に迅速で強い効果をもたらしていることがわかる。

3.3 アルキルアミンに対する吸着性能

酸化処理によるアンモニア吸着性への顕著な効果は、主としてアンモニアのスルホン酸基へのイオン結合によるものと考えられる。アンモニアは代表的な悪臭化合物であるが、緒言でも述べたように、生活のなかではこの他にも様々なアミン化合物に原因する悪臭が存在する。そこで O-W とこれらのアミン類とのイオン結合の形成において、アミノ基のアルキル置換基の種類やアミノ基の窒素原子の電子供与性がどの程度影響を及ぼすかを知るために、各種アルキルアミンに対する吸着性能について

評価した。表 2 に示すように、実験に用いたほとんどのアミン化合物に対して、O-W は W より優れていた。モノアルキルアミンに対しては、アルキル基が長いほど O-W の消臭性は低下し、ブチルアミンはほとんど吸着しなかった。O-W のジメチルアミンに対する吸着性能はメチルアミンより低い、エチルアミンより高かった。他方、トリメチルアミンに対する吸着性能はジメチルアミンに比べて大きく低下した。有機化合物の塩基性の強さは、対する酸の種類によって変わることが知られているが、実験に用いたアンモニアおよびアルキルアミンの pK_b は、 $\text{NH}_3(4.74) > (\text{CH}_3)_3\text{N}(4.28) > (\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH}_2(3.39) > (\text{CH}_3)\text{NH}_2(3.36) > (\text{CH}_3)_2\text{NH}(3.29) > (\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2(3.25)$ である。このように、O-W の吸着性能の高さは、吸着対象となるアミンの塩基性の強さには一致しないが、メチレン基の数が多いほど低下する傾向にあった。

Fig. 5 Change in ammonia sorbability of intact wool fibers after repeated sorption.
Initial concentration of NH_3 : 100 ppm.
I : standard deviation.

3.4 消臭素材としての繰り返し使用性

消臭素材の実用化には繰り返し使用できることが望ましい。消臭機構が吸着や取着による材料は、材料の取着部位が臭気成分で飽和するとそれ以上の取着は期待できない点が、金属による酸化触媒などを利用した消臭素材と比べた場合の弱点である。そこでまず、Wについて繰り返し消臭試験を行い、その消臭性能の変化を測定した。図5に示すように、繰り返し回数に関わらずアンモニア濃度は30分で初期濃度の60~80%に低下するが、その後もこの範囲にとどまっていた。おそらく、この範囲の取着には羊毛中の酸性基へのアンモニアのイオン結合だけでなく試料への物理的吸着にも大きく依存していることが予想される。O-WおよびSC/O-Wについて繰り返し消臭試験を行った結果を図6に示す。予想通りに繰り返し回数が増すにつれて、O-WおよびSC/O-Wの取着能はともに低下した。しかし、消臭試験2回目のSC/O-Wでは同じく2回目のO-Wに比べて、明らかに高い取着能を示した。O-WおよびSC/O-Wの3、4回目の試験では、1時間以降のアンモニア残留濃度は共に初期濃度の40~60%の範囲に留まり、イオン結合による吸着は飽和に近付いていることが予想される。前述のように1回目の消臭試験ではO-WのほうがSC/O-Wより取着速度が速かった。しかし、O-Wの繰り返し2回目の試験では、アンモニア濃度は初めの30分間で約50%に減少し60~120分以降ほとんど減少しなかったが、SC/O-Wの繰り返し2回目の試験では、アンモニア濃度は試験終了までゆっくりと減少し続けた。これらのことは、アンモニアは羊毛中のスルホン酸基には速やかに取着するが、カルボキシル基にはこれよりゆっくりと取着することを示唆している。

Fig. 6 Change in NH_3 sorbability of O-W and SC/O-W after repeated sorption.
Initial concentration of NH_3 : 100 ppm.
I : standard deviation.

3.5 酸化羊毛の消臭性能の洗浄による回復

消臭素材は実用的観点から繰り返し使用できることが望ましい。前述のように酸化羊毛は多量のアンモニアを速やかに消臭できるが、消臭作用が取着によるため、取着量が飽和に達すると消臭できなくなるという弱点がある。図7に示すように、3回繰り返し使用して消臭性能が低下したO-Wを $5 \times 10^{-4} \text{M}$ の希硫酸水溶液で洗浄すると、ほぼ完全にその消臭性能を回復させることができた。硫酸と同様の方法で蒸留水のみで洗浄したところ、洗浄の効果は全く認められなかった。従って、O-Wのアンモニアに対する速やかな消臭作用は、主としてスルホン酸基へのイオン結合に依存しているものであり、その性能は極めて低濃度の硫酸水溶液による洗浄で回復できる。

4. 結 論

酸化処理によって羊毛にスルホン酸残基を増加させると、アンモニアに対する極めて高い消臭性能を付与させることができた。また、酸化後サクシニル化することにより、さらにカルボキシル基を導入することができるが、カルボキシル基はスルホン酸基に比べて遅れてゆっくりとアンモニアを取着することが明らかとなった。この結果から、消臭素材の用途によってスルホン酸基あるいはカルボキシル基を選択して導入することが望ましいと考えられる。酸化羊毛は、メチルアミンのような小さいアルキル基が置換したアルキルアミンおよびジアルキルアミンに対しても高い消臭性を示したが、ブチルアミンやトリメチルアミンに対する消臭性能は低かった。アルキルアミンに対する消臭性能は、アルキルアミンの H^+ に対する塩基性度に関わりなく、メチレン基の数が多いと低

Fig. 7 Restoration of NH_3 sorbability of O-W by diluted H_2SO_4 aqueous solution.
 ● : O-W, ○ : O-W 3rd, ▲ : O-W 3rd washed with H_2O , △ : O-W 3rd washed with H_2SO_4 aq.
 Initial concentration of NH_3 : 100 ppm.
 I : standard deviation.

くなる傾向がみられた。繰り返し使用で低下した酸化羊毛の消臭性能は $5 \times 10^{-4}\text{M}$ に希釈した硫酸水溶液で洗浄すると完全に回復させることができ、このような酸性洗浄により繰り返し使用も可能と考えられる。

謝 辞

本実験に協力いただいた元昭和女子大学学生の丸山直美氏および石川明希氏に感謝申し上げます。

また、本研究は文部科学省科学研究費基盤研究(C)(2) No.17500517 および(C)No.22500722 の補助を得て進めら

れたものである。

文 献

1. N. Kohara, M. Kanei and T. Nakajima, *Text. Res. J.*, **71** (12), 1095 (2001).
2. N. Kohara and T. Nakajima, *Text. Res. J.*, **74**(10), 856 (2004).
3. N. Kohara and C. Takizawa, *Sen'i Gakkaishi*, **53**(10), 461 (1997).
4. F. Shirai, *Hyomen Gijutsu*, **46**(11), 977 (1996).
5. KOMATSU SEIREN, *Kakou Gijutsu*, **35**(4), 28 (2000).
6. T. Yanagi and K. Tashiro, *J. Odor Research Eng.*, **28**(1), 1 (1997).
7. H. Shirai, H. Tsukui, E. Masuda, T. Koyama, K. Hanabusa, *J. Phys. Chem.*, **95**, 417 (1991).
8. H. Asai and Y. Miwa, *Textile & Fashion*, **18**(3), 127 (1992).
9. R. S. Asquith and N. H. Leon, "Chemistry of Natural Protein Fibers" (R. S. Asquith, Ed.), Plenum Press, New York, p. 218(1977).
10. *ibid.*, p.214.
11. Y. Nakamura, K. Kosaka, M. Tada, K. Hirota, and S. Kunugi, *7th Int. Wool Text. Res. Conf., Tokyo*, Society of Fiber Science and Technology, Japan, 1985, I -171 (1985).
12. I. J. O'Donnell and E. O. P. Thompson, *Aust. J. Biol. Sci.*, **12**, 294 (1959).
13. H. Toyoda, Y. Chonan, T. Imai, A. Matsunaga and A. Kawamura, *Hikaku Kagaku*, **18**(3), 153 (1972).
14. N. Kohara, T. Nakajima and N. Yamaguchi, *Sen'I Gakkaishi*, **63**(6), 139 (2007).
15. N. Gomez, M. R. Julia, D. M. Lewis and P. Era, *J. Soc. Dyers Col.*, **111**, 281 (1995).
16. I. Klotz, *M. Enzymology*, **11**, 576 (1967).