

## 化学処理による羊毛への消臭機能の付与

小原奈津子 金井まゆみ

Improvement of Deodorization Performance of Wool Fibers by Chemical Treatments

Natsuko Kohara Mayumi Kanei

Some chemical treatments were applied to convert wool fibers into a polymeric material with high deodorization performance for the purpose of effective re-use of waste wool fibers. Oxidation with performic acid remarkably accelerates sorption of ammonia to wool fibers, which suggests that enrichment in  $-SO_3H$  is very effective in sorption of ammonia. Succinylation with succinic anhydride of the oxidized wool fibers shows no improvement of the sorpability, because sulfonic and carboxylic groups in the wool fibers respectively formed the sodium salts through succinylation reaction in phosphate buffer solution with using NaOH. On the other hand, it was found that wool fibers reduced with 2-mercaptoethanol slowly sorb vapor of ethylmercaptan.

### 1. 緒言

化学工業技術の発達とともに様々な材料が開発・製造されてきたが、植物や家畜は依然として人間の衣食住には必要欠くべからざる地球上の資源であることもまた事実である。高度な機能をもつ材料開発に向けた研究とともに、これらの資源のより有効的な活用法も求められている。このような中で、金属、プラスチックなどの材料の再使用が検討され、実用化されているが、天然繊維製品においては、低品質でも使用可能な用途への再使用に限られており、より有効な活用法が望まれている。

羊毛は世界で年間約2,500万トン生産されており、高価な被服材料である。羊毛繊維の構造は複雑であるが、化学的には豊富な種類のアミノ

酸残基からなる天然タンパク質である。そこでその多様な反応性を利用した化学修飾によって新規な機能を付与し、機能性高分子材料に変換することも可能であると考えられる。我々はこのような観点から、工場や消費者から排出される廃棄羊毛の新規材料への再資源化を目指し、羊毛の化学処理による機能化および化学処理羊毛の新規材料としての利用を検討してきた [1, 2, 3]。

羊毛製のカーペットなどはシックハウス症候群の大きな要因物質であるホルムアルデヒドを吸収することが指摘されてきた。また、小林および中西らは羽毛や羊毛などのケラチン繊維を、銅化合物を使って媒染染色すると消臭性が発現することを報告している [4]。本研究では、羊

毛を過ギ酸酸化することにより、ケラチン中のシスチン残基をシステイン酸に変換してスルホン酸基を導入し、アンモニアに対する吸収機能を付与することを試みた。さらに、先の研究でも行ってきたサクシニル化を施すことによって酸性基であるカルボキシル基を増強させ、そのアンモニア収着性能への効果を検討した。また、還元したケラチン中のSH基は空気酸化によって再びSS基の生成しうる。そこで、還元処理によりシスチン残基をシステイン残基に変換し、生成したチオール基のメルカプタン化合物に対する収着性能、すなわち還元羊毛のエチルメルカプタン臭に対する消臭機能を検討した。

## 2. 実験

### 2.1. 試料

ニュージーランド産コリデール種羊毛繊維(トップ)を中村らの方法 [5] に準じてジエチルエーテルでソックスレー抽出して精製した。

### 2.2. 化学処理

酸化：O'Donnell とThompsonの方法 [6] にそって、ギ酸と30%過酸化水素水の混合溶液(容積比9:1)を1時間置いて調製した過ギ酸溶液に羊毛繊維を加え(浴比1:30)、0°Cで20分間かくはんした。反応終了後、蒸留水で十分に洗浄した。

サクシニル化：pH8.0の1/15 Mリン酸緩衝溶液中に羊毛繊維を浸漬し(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、反応系のpHを8.0に維持するために10MNaOHを適宜加えた。反応終了後、試料を蒸留水で繰り返し洗浄した [1]。

還元：40°Cの3.0M 2-メルカプトエタノール水溶液中に羊毛繊維を浸漬し(浴比1:100)、6時間振とうした。反応後、得られた還元羊毛繊維

を蒸留水で繰り返し洗浄した [1]。

### 2.3. 分析

システイン酸残基量：絶乾<sup>1)</sup>した試料羊毛を6 MHC 1 中に浸漬し(浴比1:1000)、110°Cで48時間加水分解した後、蛍光分析器を搭載した液体クロマトグラフ分析器を用いて以下の条件で定量分析した。250×4.0mm i.d.のパックドカラム, shim-pack ISA-07/S2504 (島津製作所株) および溶離液として50mMKH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>Hを用いてカラムオープン温度50°Cで含有アミノ酸を分離し、この溶出液をo-フタルアルデヒドで誘導体化し450nmで定量した。

チオール基量：Du Toitらの方法 [7] に従って約30mgの還元羊毛を15%硫酸(浴比1:100)で加水分解後、5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)を用いて分光光度法で定量した。

サクシニル化における付加率：サクシニル化酸化羊毛を6 MHC1中(浴比1:1000)、110°Cで48時間加水分解し、ロータリーエバポレーターで塩酸を除去した。得られた加水分解物を再び水溶液にし、マキシクリーン(IC-H, Alltech)を通してアミノ酸を除去した後、内部基準物質として酢酸を加え、試料中のコハク酸を液体クロマトグラフ分析で定量した。

Na, K含有量：硝酸(20ml)/過塩素酸(5ml)混合溶液中で加熱分解した試料(70~400mg)溶液を純水で20mlにし、高周波プラズマ発光分析装置で定量した。

### 2.4. 消臭性の評価

テドラーバッグ法：標準状態(20°C, 65%R.H.)に調湿した0.5gの試料を入れたテドラーバッグ(2ℓ)に空気を満たした後、臭気成分をシリンジで注入し各ガス検知管(ガステック株)を用いて20°Cでの臭気成分濃度の経時変化を測定した。テドラーバッグ中の臭気成分の初期濃度：アンモニア60ppm, エチルメルカプタン40ppm。

GC法：この評価法は繊維製品機能評価議会提案の消臭加工繊維の機器分析評価 [8] を参考にした。500ml容の三角フラスコ中を窒素置換した後28%アンモニア水/メタノール（容積比2：1）混合溶液をシリンジで注入しフラスコを加熱して溶液を蒸発させた。この中に羊毛試料を加え、フラスコ中のアンモニア濃度の経時変化をメタノールを内部基準としてTCDを搭載したガスクロマトグラフ分析器で追跡した。この時のフラスコ内のアンモニア初期濃度は約13,400ppmである。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 酸化および酸化/サクシニル化羊毛

羊毛を過ギ酸で酸化すると図1の反応式に示すように、ケラチン中のシスチン残基のジスルフィド基が酸化されてシステイン酸残基に変化する。過酢酸より過ギ酸を用いたほうがシスチン残基からシステイン酸残基への酸化がより完全に進み、その反応の詳細はThomsonとO'Donnel

によって検討されている [9]。過ギ酸酸化の反応時間を延長するとさらに酸化が進み、ケラトースとよばれる水溶性タンパクが生じる。本研究の目的では、材料として固体状態を保ちつつ消臭性を付与することが望ましいため、可溶化する前の段階である20分で反応を止めた。表1に酸化（O-W）、酸化サクシニル化羊毛（SC/O-W）および本報でとりあげるその他の羊毛試料の略号と各種化学分析の結果を示す。同表で示すように、得られた酸化羊毛中には344 μmole/gのシステイン酸が生成した。従ってこの酸化によって羊毛中のスルホン酸基が増加することになり、強い酸性基としてのアンモニアと結合する機能が発現することが期待された。

無水コハク酸によるサクシニル化反応もまたタンパク質の可溶化のための反応としてタンパク質の分析によく用いられており、詳細に検討されている反応である [10]。本研究のように弱いアルカリ条件下でのサクシニル化は、図2に示すように、ケラチン中のアミノ基、水酸基

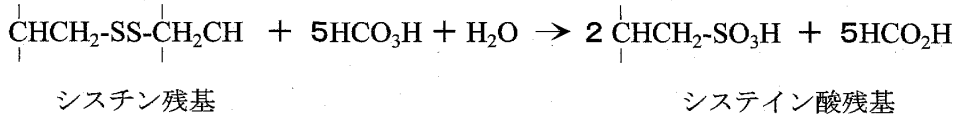


図1 羊毛ケラチンの過ギ酸酸化反応

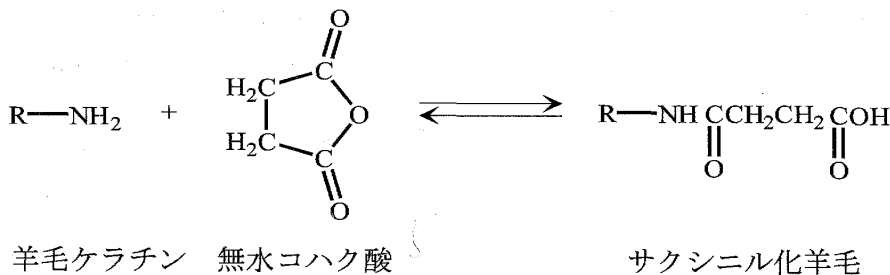


図2 羊毛のサクシニル化反応

表1 実験に用いた化学処理羊毛

略号	化学処理	無水コハク酸 付加率(%)	含有量 (μmole/g)			
			SH	SO <sub>3</sub> H	Na	K
W	未処理	—	14	199	8.0	10.0
O-W	過ギ酸で酸化	—	—	543	1.0	0.4
SC/O-W	O-Wをサクシニル化	8.7	—	—	465.0	6.5
R-W	2-メルカプトエタノールで還元	—	92	—	—	—

およびチオール基などの活性水素を有するアミノ酸側鎖に付加する。この反応によって、付加した無水コハク酸と当量分のカルボキシル基がケラチン中に導入されることになる。酸化によってジスルフィド架橋が切断されるためケラチンの分子量が小さくなり、サクシニル化反応での無水コハク酸に対するアクセシビリティが向上することが先の研究で明らかになっている[1]。本研究でもサクシニル化の反応効率を上げるために、羊毛繊維を酸化した後にサクシニル化した。今回の実験条件ではサクシニル化だけでは羊毛はほとんど可溶化しないが、酸化時間が45分より長くなると酸化サクシニル化羊毛は部分的に水溶性となった。

図3でO-WおよびSC/O-Wのアンモニアに対する吸収速度を未処理羊毛と比較した。未処理羊毛もアンモニアを吸収し、テドラーバッグにアンモニアを注入して180分後のアンモニア濃度は初期の20%に減少した。しかしそれ以降吸収はあまり進まず、10時間後に10%となった。他方、O-Wは非常に速やかにアンモニアを吸収し、60分後には初期濃度の10%に減少し、2時間後には検知管では検出不可能な濃度まで減少した。このことは、酸化によって羊毛に導入されたスルホン酸基にアンモニアが速やかに吸着することを示している。

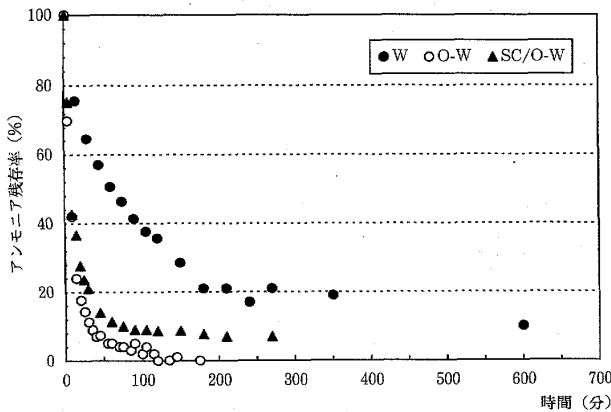


図3 酸化および酸化/サクシニル化羊毛のアンモニア吸収速度 (テドラーバッグ法)

SC/O-WはO-Wについて速やかにアンモニアを吸収しているが270分後でもアンモニアは約8%残存している。従って酸化後サクシニル化したことによる効果は認められないといえる。処理羊毛中のNaおよびK含有量を測定した結果、SC/O-WはWやO-Wに比べてNa含有量が特に多い(表1)。この理由として、サクシニル化に用いたリン酸緩衝溶液中にはカリウムおよびナトリウムイオンを含み、さらに反応中のこの溶液のpHを維持するために高濃度のNaOH水溶液を用いたため、処理羊毛中に存在するカルボキシル基やスルホン酸基の一部が金属塩を形成していると考えられる。仮にカルボキシル基より強酸性のスルホン酸基が優先的に塩を形成すると仮定した場合、543 μmoleの86%がNa塩となっていることになる。従って、サクシニル化処理を通してこれらの酸性基が部分的に塩を形成するためにアンモニアの吸着機能がむしろ低下したものと考えられる。

図4ではGC法でO-WおよびSC/O-Wがアンモニアを吸収する速度を粒状活性炭と比較した。GC法では、検出器の感度上フラスコ中のアンモニア濃度を高くする必要があり(約13,400 ppm)テドラーバッグ法に比べて系内のアンモニア濃度は極めて高くなっているため、全般にアンモニアの減少速度は遅い。しかしO-Wの場

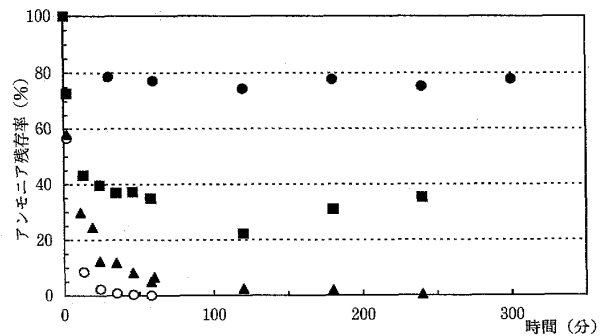


図4 酸化および酸化/サクシニル化羊毛と活性炭のアンモニア吸収速度 (GC法)

●W ○O-W ▲SC/O-W ■C (活性炭)

合、15分で5%に減少し、1時間後にGCで検出不可能な濃度にまで減少している。一方、活性炭は2時間後にアンモニア濃度は20%近くまで減少するがその後若干の増減が見られ、物理的な吸着であることが予想される。

### 3.2. 還元羊毛

図5の反応式に示すように、2-メルカプトエタノールによる羊毛ケラチンの還元は可逆反応であるため、羊毛中のシスチン残基のモル数に対して大過剰の還元剤を用いることになる。

還元剤の濃度を変えて最適反応条件を検討した先の研究結果 [1] を踏まえて、今回は3Mのメルカプトエタノール水溶液を用いた。この還元で羊毛中のSH基は92 μmole/gに増加したが(表1)、一般的な羊毛中のシスチン含有量を参考にすると約10%のシスチン残基が還元されてシステイン残基となっていることになる。

エチルメルカプタンを悪臭成分として、還元羊毛(R-W)に対する収着性能をWおよびO-Wと比較した(図6)。エチルメルカプタンはO-Wにはまったく収着せず、Wでは初期濃度の約5%減少したのみであった。一方、R-Wの場合はゆっくりと濃度が減少しており、5時間後には84%に減少した。実験を5時間で終えたが、この後もゆっくりと減少し続けることが図の曲線から予想できる。チオール基が空気酸化によってジスルフィド基に変化することは知られているが、ここでもR-Wのチオール基がエチルメルカプタンと酸化反応を起こしていることが予想される。しかしこの反応は前節のアンモニアと

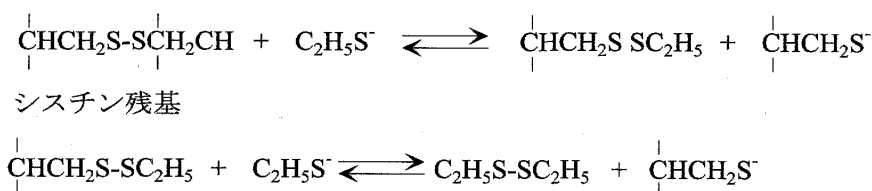


図5 羊毛ケラチンの還元反応

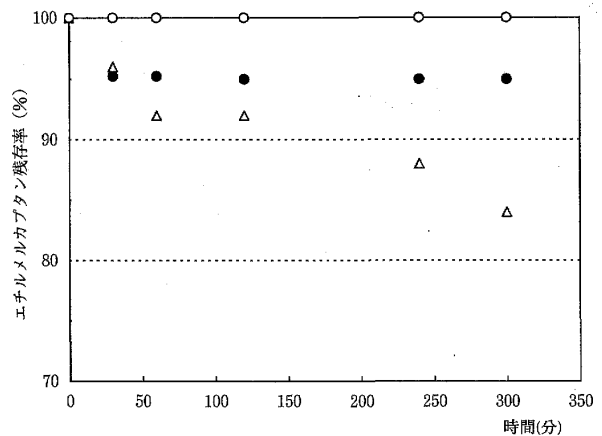


図6 還元および酸化羊毛のエチルメルカプタン収着性(テドラーバッグ法)

●W    △R-W    ○O-W

システイン酸残基への収着速度に比べてかなり遅いことがわかる。

### 3.3. 結論

過ギ酸酸化によって、羊毛繊維を多量のアンモニアを速やかに収着できる極めて優れた消臭材料に変換できることが明らかとなった。一方、酸化後さらにサクシニル化することによってカルボキシル基を増強してもサクシニル化の反応系内に含まれるナトリウムと羊毛中の酸性基が塩を形成するため、過ギ酸酸化以上の効果は得られなかった。他方、2-メルカプトエタノールで羊毛を還元すると、遅い速度でエチルメルカプタンを収着することが観測された。今後、還元処理条件を変えて、システイン残基をより多量に含む羊毛試料を調整し、SH基量とメルカプタン化合物の吸収速度の関係を明らかにする必要がある。

## 謝 辞

本研究は平成17、18、19年度科学研究費基盤研究 (C) 17500517の補助を得て行われた。

## 注

- 1) 105°Cで試料重量が一定となるまで乾燥させること。

## 引用文献

1. N. Kohara, M. Kanei and T. Nakajima, *Text. Res. J.*, **53** (10), 461 (1997); N. Kohara, M. Kanei and T. Nakajima, *Text. Res. J.*, **71** (12), 1095 (2001).
2. 小原奈津子, 滝沢智嘉, 佐々木寛治, *家政誌*, **49** (1), 41 (1998).
3. 小原奈津子, 金井まゆみ, 中島利誠, *織学誌*, **53** (10), 461 (1997).
4. Y. Kobayashi, A. Sekiguchi, T. Nakanishi and J. Komiyama, *Text. Res. J.*, **72** (12), 1088-1092, (2002).
5. Y. Nakamura, K. Kosaka, M. Tada, K. Hirota and, S. Kunugi, *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Wool Text. Res. Conf. Tokyo*, **1**, 171-180, Soc. of Fiber Science and Technology, Tokyo, Japan (1985).
6. I.J. O'Donnell and, E.O.P. Thompson, *Aust. J. Biol. Sci.*, **12**, 294 (1959).
7. E.H.D. Du Toit, N.J.J. Van Rensburg and O.A. Swanepoel, *J. S. Afr. Chem. Inst.* **18**, 52 (1972).
8. 堀俊宣, *臭気の研究*, **32** (6), 324 (2001).
9. E.O.P. Thompson and I.J. O'Donnell, *Aust. J. Biol. Sci.*, **12**, 282 (1959).
10. I. Klotz, *M. Enzymology*, **11**, 576 (1967).

(こはら なつこ 生活機構学専攻 教授)

(かねい まゆみ 生活環境学科 助教)

受理年月日 平成19年9月28日

審査終了日 平成19年12月3日