



悪臭を化学の力で断つ 染色の手法を用いた消臭繊維の悪臭除去メカニズム

雨宮敏子 Toshiko AMEMIYA

生活における快適性への要求の高まりから、においの問題に注目が集まっている。特に、清潔志向の強い日本では消臭に対する関心が高く、多種多様な消臭関連製品が存在している。ここでは、天然繊維に対する消臭機能の付与において、古来の媒染染色技法を現代の消臭繊維開発に応用した事例とその消臭機構を中心に、現在進めている種々の消臭繊維の研究について紹介する。

はじめに

においの問題は、かつての農工業由来のものから、超高齢社会の到来に伴う医療福祉施設や家庭での介護環境問題、さらには通常の生活臭や一般衣料品、ペット関連の消臭対策など、個々の生活においてより身近な環境の問題へとシフトしてきた。

においを有する物質は分子量が300程度以下の揮発性低分子化合物であり、約40万種類存在するといわれる。中でも悪臭をもつと推定される物質は約1万種類、類似したものをまとめると300～400種類になる¹⁾。においには嗜好性や感度に個人差があるほか、長時間曝露による嗅覚疲労を感じるなどの特徴がある。また、消臭関連製品が消臭対象や使用場所ごとに多種多様に存在するように、悪臭物質の化学的性質等により除去の方法が異なる。主な方法として、①強いにおいで悪臭を感じなくさせる感覚的消臭(マスキング)、②微細多孔に悪臭物質を取り込む物理的消臭、③(a)対イオンによる酸塩基中和および③(b)悪臭物質の酸化により無臭または高閾値物質に変化させる化学的消臭、などがある。①②は簡便かつにおいの種類に選択性をあまり持たない利点はあるが、強いにおいにより新たな「香害」の原因となったり、吸着座席である細孔が埋ま

れば繰り返しの使用は難しい。③(a)の中和型は酢酸やイソ吉草酸などの酸性臭をアミノ基など塩基性の官能基と反応させたり、逆に、アンモニアやアミン類などの塩基性臭をカルボキシ基などの酸性基に反応させる、化学的吸着法ともいわれる方法である。汗臭対策によく用いられ、市販品は比較的多い。③(b)は二酸化チタン光触媒や、筆者が主に扱っている遷移金属などの酸化作用により悪臭物質を分解する方法で、酸塩基中和では対応できないチオール類などに有効である。

なお、実際に問題となるにおいは、通常単一臭ではなく、化学的性質や嗅覚閾値の異なる物質が混合した複合臭であるため、複数の除去方法や異なる効果の消臭剤を組み合わせて対応する必要がある。このような背景から、においの問題において対象とする系は非常に複雑なものとなる。

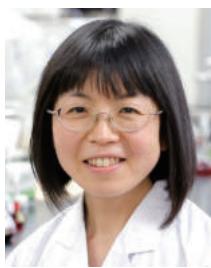
消臭機能の担体としての繊維

消臭関連製品には、活性炭のような微多孔構造をもつもの、ろ紙や不織布に吸い上げて徐放するもの、消臭剤を高分子ゲルに固定したもの、においの発生源に直接噴霧するものなどが多く見られる。それに対し、機能付与する担体に繊維を用いる利点として以下のことが挙げられる。例えば繊維は、軽量で柔軟、細く表面積が大きい。また、洗濯可能で繰り返し使用可能であること、異なる種類や異なる機能をもつ繊維同士の混用が容易であること、比較的安価な材料であること、などである。繊維・糸・布のどの段階でも幅広い用途をもち、衣服のみならず寝具やカーテン・カーペット、壁紙などのインテリア用品、フィルタ等の不織布や中綿、医療用や産業用資材にも用いることがで

あめみや・としこ

お茶の水女子大学基幹研究院自然科学系 助教
〔経歴〕1998年お茶の水女子大学大学院家政学研究科被服学専攻修了。お茶の水女子大学非常勤講師等を経て、2014年博士(生活科学、お茶の水女子大学)。15年同大学理系女性教育開発共同機構着任、20年より現職。〔専門〕被服材料学、生活機能性材料。〔趣味〕クラシックギター、各地の美味しいお酒を探すこと。

E-mail: amemiya.toshiko@ocha.ac.jp



きる。

「消臭纖維」という呼称は、生体内酵素機能を模した鉄フタロシアニン誘導体をレーヨンに組み込み、一種の有機触媒として悪臭除去する消臭法を提唱した白井¹⁾の研究に端を発する。以降、消臭関連の研究開発は国内外で進んできたが、機能を付与する纖維としては天然纖維より化学纖維の方が圧倒的に多い。消臭に限らず、纖維の機能加工の大半が化学纖維に対して行われるのは、溶解した原料ポリマーに機能性物質を練り込んで紡糸するなどの加工のしやすさと、低成本で大量生産が可能である点が大きい。一方、天然纖維は化学纖維ほど加工の自由度は低い。しかしながら、肌着や寝具など、直接肌に触れる用途の場合は特に、天然纖維を用いた消臭纖維のニーズは高いであろう。

媒染染色による酸化分解型消臭纖維

筆者が長らく研究している、銅媒染染色綿布による酸化分解型の化学的消臭について紹介する。媒染とは、染料を纖維に固定させるために行う金属塩処理を指す。

悪臭モデル物質として主に扱っているチオール類はし尿臭や体臭にも含まれ、嗅覚閾値が極めて低い。エタンチオールの閾値は 8.7×10^{-6} ppm であるが、酸化して二量化したジエチルジスルフィドの閾値は 2×10^{-3} ppm と高くなる。この閾値の上昇により、悪臭を感じにくくなるため、消臭効果があるとみなせる²⁾。



この酸化反応を進行させるために、遷移金属の酸化作用を利用した。酸化還元電位の関係から銅が有利であるが、綿布を銅塩水溶液で処理した場合、酸性基が豊富な羊毛に比して、綿はわずか（約 $4 \sim 5 \mu\text{mol g}^{-1}$ ）しか銅を担持できない。そこで綿布に担持させる銅量を制御する方法として着目したのが媒染染色である。

媒染染色とは古来、色素の固定性向上や色相変化を目的として草木染などの天然染色において経験的に行われてきた、ごく一般的な染色手法である。平安時代にはすでに草木染において、アルミ媒染に相当する灰汁や、鉄媒染に相当する土や泥を使用した処理が行われていたとされる。筆者は主として、染色後に金属塩で処理する後媒染により媒染染色布を調製し、チオールに対する消臭特性を調べている（図1）。

後媒染により担持された銅は、纖維高分子に直接イオン的に結合したものと、染着した染料に配位したものの2種類存在し、染着量を増加させることで後者のタイプの銅を増加させることができる（図2）³⁾。

図3に、1 L テドラー袋に銅媒染染色綿布 2 g（染



図1 (左) FPD-GC法、(中央) 気体検知管法、(右上) 消臭布

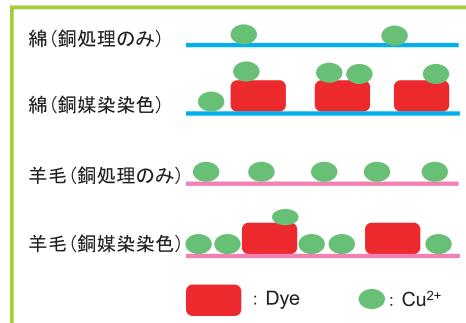


図2 染料と銅の担持状態のイメージ³⁾

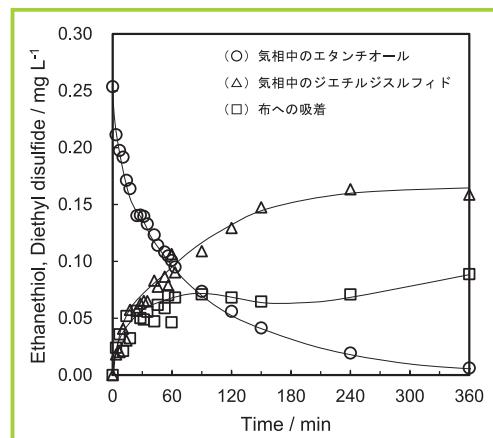


図3 銅媒染染色綿布のエタンチオール除去⁴⁾

料 C.I. Direct Red 28 の染着量 $32 \mu\text{mol g}^{-1}$ 、含銅量 $23 \mu\text{mol g}^{-1}$ ）と 100 ppm のエタンチオールを含む空気を入れ、炎光光度検出器を備えたガスクロマトグラフ（FPD-GC）法により消臭実験を行った結果⁴⁾を示す。実験操作上、モデル的に極めて高濃度のエタンチオールを用いたが、酸化分解による除去と布への吸着による除去が行われていることがわかる。

この消臭布については、以下のことがわかっている。詳細は既報^{3)~6)}を参照されたい。

- ・消臭後の大気曝露により機能回復し、繰り返し使用可能である。
- ・反応初期の除去速度が Langmuir-Hinshelwood 機構に一致したことから、気相中のチオール 2 分子が、布上の隣接する 2 つの活性点（銅）に吸着して反応し、ジスルフィド 1 分子を与える機構が説明できる⁵⁾。
- ・系の相対湿度が高いほどチオール除去性が高くなる湿度依存性がある⁶⁾。

塩基性染料染色による吸着型消臭繊維

酸化型消臭は反応速度が徐々に低下し、低濃度の悪臭物質が長時間残存する。これを解決するために、塩基性染料で染色した羊毛布の消臭挙動を調べている。銅は用いない。チオールがチオラートアニオンとして羊毛にイオン的に吸着すると考えられ、酸化型の初期速度には及ばないが、速度を低下させることなく進行可能であり、湿度依存性もほぼない。異なる消臭機構による消臭繊維を併用することで酸化型消臭の速度低下を補助し、広範囲の湿度環境においても、完全除去の達成が期待できる。なお、この吸着型消臭繊維は通常の洗濯により機能回復できる。また、羊毛はそれ自体、豊富なアミノ基やカルボキシ基をもち酸性および塩基性臭気を一定量中和消臭できるため、複合臭への対応についても有用な繊維であると考えている。

消臭効果の可視化

消臭効果が可視化できれば、付加価値につながる。布色の変化で消臭を認識できたり、特定の臭気を検知・判別できるインジケーター的機能があれば、例えば嗅覚に支障のある方にも有用かもしれない。現在、酸化分解型消臭繊維について、一部の染料とアンモニアとの組合せで消臭後に布色が変化し、消臭効果の可視化に成功した⁷⁾。染料構造や銅との配位状態に依存するものと考え、研究を進めている。

さらに、消臭に伴う銅の価数変化を可視化した例を紹介する。図3に示したとおり、銅媒染染色綿布によるチオール酸化はFPD-GC法にて確認できた。一方、銅については、消臭に伴い Cu^{2+} から Cu^+ に還元され、さらに消臭後の大気曝露により機能が回復、すなわち元の Cu^{2+} へ酸化されるという挙動は推察の域を出ていなかった。そこで、タンパク質定量法であるビシンコニン酸法 (BCA法) を応用し、分光的な検討を行った。BCA法はBCA液中の Cu^{2+} に作用したタンパク質が Cu^+ を生成し、2分子のBCAと配位結合して紫色を呈する原理を用いている。BCA試薬で銅処理した綿布を用いたところ、チオール除去に伴い、紫色 ($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$) が淡色から濃色に変化し、 Cu^+ の増加が観察された。さらに消臭後の大気曝露により、徐々に紫色が淡くなり (Cu^+ が減少し)、最終的には消臭前の布色に戻り、消臭能も回復した。このことから、酸化型消臭に伴う銅の価数変化が視覚的に明らかとなった⁸⁾。

環境配慮型消臭繊維の開発

SDGsが掲げられる以前から染色加工の環境負荷が

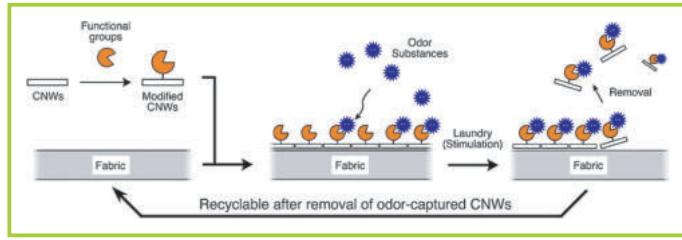


図4 改質CNWsにより繊維に導入された官能基の模式図¹⁰⁾

問題となっている。消臭繊維の調製における水や染料・銅の使用量低減を目指し、マイクロ波に注目している。マイクロ波（簡易的には電子レンジ）を使用することで、熱源の使用時間やそれに伴う消費エネルギーの低減、低浴比での調製が可能となる。常法に対して銅の担持状態の変化や消臭能の向上も期待している。

また、豊富な天然資源として注目されているセルロースナノクリスタル (CNC) を活用した新規消臭繊維の開発にも取り組んでいる。酸性基を導入した酸化CNCを綿布に塗布することで、基布の物性や外観を保持したまま酸塩基中和によるアンモニア消臭能を付与することができた⁹⁾。導入する官能基の種類により様々な悪臭物質に対応可能である上、塗布した酸化CNCは洗濯や摩擦により脱離できることから基布はリサイクル可能であり、再び酸化CNCを付着させたり、別の機能を搭載することもできる（図4）。いわば機能の“着せ替え”である。官能基を導入したCNCは、塗布以外にもインクジェットプリントにより布に定着させることにも成功した¹⁰⁾。今後はチオール類の消臭にも展開する予定である。

おわりに

悪臭のある環境はヒトのQOLを低下させ、ストレスを増加させる。様々な使用環境や用途に対して過不足なく高機能な消臭繊維の設計指針を得るために消臭機構の追究を行い、快適な生活への一助としたい。

- 1) 白井芳芳, 繊維学会誌 1985, 41, 267.
- 2) 永井好男, 竹内教文, 日本環境衛生センター所報 1990, 17, 77.
- 3) T. Amemiya, T. Nakanishi, Tex. Res. J. 2018, 88, 1056.
- 4) 雨宮敏子, 仲西 正, 繊維製品消費科学会誌 2013, 54, 1064.
- 5) 雨宮敏子, 科学と工業 2019, 93, 43.
- 6) 雨宮敏子, におい・かおり環境学会誌 2018, 49, 375.
- 7) 雨宮敏子, 仲西 正, J. Fiber. Sci. Tech. 2016, 72, 40.
- 8) 雨宮敏子, 繊維学会予稿集, 2024, A61.
- 9) 飯塚薫吏, 濱田仁美, 雨宮敏子, 荒木 潤, J. Fiber. Sci. Tech. 2024, 80, 109.
- 10) J. Araki, K. Aoyama, A. Iizuka, T. Amemiya, H. Hamada, Cellulose 2018, 32, 4057.