

# 緑葉抽出物で染色した綿布によるアンモニアの消臭性

牛腸ヒロミ・芦澤ゆう子・高山美穂・上西朋子

生活環境学科 アパレル管理研究室

Deodorization of ammonia by cotton cloth mordant dyed with green leaf extract and some acetate salts

Hiromi GOCHO, Yuko ASHIZAWA, Miho TAKAYAMA and Tomoko UENISHI

*Department of Human Environmental Sciences, Jissen Women's University*

Very recently, dyeing of cotton with green leaf extract, the main component of which is chlorophyll, has been attained. Since chlorophyll has various important functions to be utilized, this preliminary investigation aimed to dye cotton, a multi-micropored material, by the extract with pre- and post- mordanting with acetates of aluminum and calcium. The results show, not the metal ions, organic components, of chlorophyll, porphyrins, have certain deodorization ability. Also, post-mordanted aluminum ion has a sizable effect to enhance the absorption rate of ammonia. Thus, it is found that this combination of natural substances shows a promising property as a deodorization material.

Key words : deodorization (消臭), green leaf extract (緑葉抽出物), cotton (綿), ammonia (アンモニア), mordant (媒染)

## 1. 緒言

私たちの身の回りの生活環境における悪臭源としては、玄関（下駄箱）、キッチン（生ゴミ、調理臭）、洗面所（排水口、カビ）などが挙げられる。その他、トイレ、壁材、タバコ、体臭などの悪臭の軽減も強く望まれている。

ここ 20 年間の消臭・脱臭関連の特許から、85 年以前の出願では活性炭による吸着脱臭<sup>1)</sup>が多かったが、靴下・靴などの悪臭は、そこに蔓延する黄色ブドウ球菌・黒カビ菌などの菌により引き起こされることが明らかになるにつれ、抗菌剤を利用して悪臭菌を増加させない手段<sup>2)</sup>に変わっていった。また、最近では、光触媒作用を利用して悪臭を化学分解したり、抗菌作用も持たせようという考え方<sup>3)</sup>も出てきている。

抗菌防臭加工繊維製品<sup>4)</sup>としては、繊維上に付着した汚れを栄養源にした細菌を選択的に死滅させたり、細菌の増殖を抑制する選択毒性のある抗菌剤を繊維に付着させ、糸に練りこんだりして、不快な臭いを防ぐ繊維製品、肌着、くつ下、シャツなどが市場に出回っている。

抗菌防臭加工や消臭加工をせずに、染色布に消臭性があることを、合成染料と銅塩で媒染した綿布とエタンチオールを用いて、小林ら<sup>5)</sup>は明らかにしている。染色布に消臭性があれば、アパレルや寝具などに用いられるだけでなく、インテリア材料、プロダクト材料として家庭内の消臭に利用できる。

天然染料は薬効のあるものが多く、環境負荷も小さいので、本研究では、緑葉抽出物を用いて、先媒染、後媒染、重ね媒染、無媒染などの方法で綿布を染色し、その染色布のアンモニア消臭能を評価した。緑葉抽出物による綿布の染色は小見山ら<sup>6)</sup>が濃色で堅牢な染色物を得ているので、その方法に準じて染色した。

悪臭物質として用いたアンモニアは家庭内の様々な悪臭の成分であり、特に、老人保健施設や病院で問題になっている臭いである。

## 2. 実験

### 1) 染料液の調製

天然染料は田中直商店より購入した桑の葉のエキスパウダー（以下クロロフィルと略記）を用いた。クロ

ロフィルを水に分散させて0.2、0.5、1.0、5.0、10%染色液を作製した。

## 2) 試料布の精練

試料綿布は中尾フィルター製の綿ブロードを用いた。0.2%マルセル石鹼液で、ターゴトメータを用いて80℃、20分間攪拌洗浄し、洗浄後、浴比を1:100にして純水で繰り返し2回すすぎ、自然乾燥させた。

## 3) 媒染剤と助剤

媒染剤として、酢酸アルミニウムと酢酸カルシウムを、助剤として、塩化ベンザルコニウムを用いた。これらはすべて試薬1級である。

## 4) 媒染と染色方法

先媒染法と後媒染法では、媒染剤として酢酸アルミニウムと酢酸カルシウムを用い、重ね媒染法では酢酸アルミニウムのみを用いた。

0.1Mの媒染剤に浴比1:100で50℃、60分間浸漬した。酢酸アルミニウムに助剤として塩化ベンザルコニウムを加えた系もある。

染色は、0.2～10%のクロロフィルの分散液を調製し、80℃に加温し、浴比1:100で30分程度染色した。なお媒染と染色の順序と回数の違いで、まず媒染をしてからその後に染色をする先媒染、染色をしてから、その後に媒染をする後媒染、まず媒染をし、その後染色し、染色後にまた媒染をする重ね媒染、媒染剤を使わず染色のみをする無媒染などの方法を試みた。染色布はイオン交換水に浸漬し、3回ほど水を取り替えて洗浄した。

## 5) 染色布の色の測定

村上色研製のスペクトロフォトメーターCMS-500で、各波長での染色布の表面反射率Rを求め、(1)式のクベルカムンク式によりK/S値を求めた。K/S値は染色による実効吸収率を示し、染色布の濃色化の目安になる。

$$K/S = (1-R)^2/2R \quad (1)$$

Kは吸光係数、Sは光の散乱係数である。

## 6) 消臭量の測定

消臭性の評価は検知管法で行った。

クロロフィルを用いて、各種方法で染色した綿布1gを試料とし、悪臭物質としてはアンモニアを用いた。

テドラーバッグ内に試料1gを入れ、メンディングテープで投入口をとめる。空気をテドラーバックの中に入れ、テドラーバックが一定の大きさに膨らんだら、コック部分からマイクロシリンジを用いて悪臭物質を注入する。注入後、3、10、30、60、90、180分後に、検知管を用いてテドラーバッグ内のアンモニア濃度を測定する。

## 3. 結果と考察

### 1) 先媒染法

図1には、テドラーバッグ内のアンモニア残存量を測定時間に対してプロットしたものを示す。クロロフィルを用いて、綿布を先媒染法で染色したが、媒染剤として酢酸アルミニウムだけを使った系も酢酸アルミニウムに塩化ベンザルコニウムを用いた系も酢酸カルシウムを加えた系も染料濃度が高いものほどアンモニア残存量が少なかった。すなわち、アンモニア消臭能が大きかった。このことは、染料であるクロロフィルそのものに消臭能があることを示唆している。クロロフィルはポルフィリンのマグネシウム錯体なので、このマグネシウムイオンにアンモニアが配位すると考えられる。

染料濃度1%と10%で、媒染剤の影響をみると、酢酸アルミニウム、酢酸カルシウム、媒染剤無しの中で、すべての測定時間で、酢酸アルミニウム、酢酸カルシウム、媒染剤無しの順にアンモニア残存量が小さ

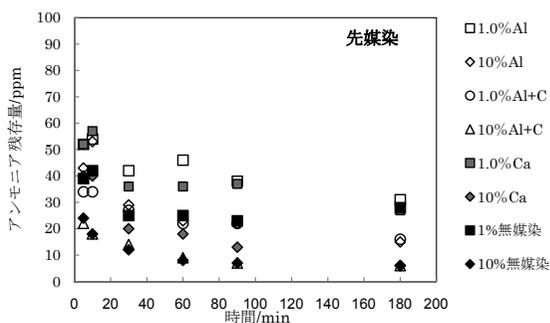


図1 酢酸アルミニウム、酢酸アルミニウム+塩化ベンザルコニウム、酢酸カルシウム、媒染剤無しで先媒染した各種濃度のクロロフィル染色布によるアンモニア残存量の時間変化

くなっている。これは、クロロフィルそのものが最も消臭能があり、先媒染により布に収着された酢酸アルミニウムや酢酸カルシウムの媒染剤がアンモニアの収着を阻害しているといえる。酢酸アルミニウムの方が酢酸カルシウムより阻害能が大きい。しかし180分後のアンモニア残存量は媒染剤の種類や有無に関係なく染料濃度だけで決まることが分かる。

この挙動をもう少し詳しく検討するために、アンモニア残存量をK/S値に対してプロットして図2に示す。K/S値は染色物の色の濃さに対応し、K/S値が大きいほど濃色であることを意味する。K/S値が最も大きかったのは四角で囲った酢酸アルミニウムに塩化ベンザルコニウムを加えて10%濃度で染色した布で、次いで楕円で囲った酢酸アルミニウムのみを使って10%濃度で染色した布、最もK/S値が小さかったのは、酸化カルシウムを媒染剤にして1%濃度で染色した布と媒染剤を使わずに1%濃度で染色した布であった。どの系も濃度が濃い方がK/S値は大きかった。

消臭時間の長短に関わらず、アンモニア残存量が小さいのは媒染剤を使わずに染色した布と最も濃く染まった酢酸アルミニウムと塩化ベンザルコニウムを使って染色した布であった。どの系でもK/S値が大きい方が残存アンモニア量は小さくなっている。K/S値が同じくらいのところで4つの系を比較すると酢酸アルミニウム媒染、酢酸アルミニウムと塩化ベンザルコニウム使用、酢酸カルシウム媒染、無媒染の順にアンモニア残存量は小さくなるが、例えば10%濃度の

染色布の180分後のアンモニア残存量はどの系でも6~16ppm程度と小さかった。先媒染法において、染料濃度が同じ時、酢酸アルミニウムは染着量は最も大きかったが、アンモニア消臭能は最も小さかった。酢酸カルシウム、無媒染の順に染着量は小さくなるが、アンモニア消臭能は順に大きくなった。但し、酢酸アルミニウムに塩化ベンザルコニウムを併用すると、染着量もアンモニア消臭能も大きくなった。

## 2) 後媒染法

前述の酢酸アルミニウム、酢酸カルシウムで後媒染した試料と無媒染試料のアンモニア残存量を経過時間に対してプロットして図3に示す。先媒染法による試料と異なり、酢酸アルミニウムで後媒染した試料のアンモニア収着速度は最も早く、染料濃度が0.2~10%まですべての試料において、5分後で10~20ppm、10分後で15ppm前後、30分後には10ppm以下になった。さらに180分後には5ppm以下であった。

ついで無媒染試料で、染料濃度1%の試料は30~40ppmと芳しくなかったが、染料濃度10%の試料は5~10分後で20ppm前後、30分後で10ppm強、60分以上では10ppm以下であった。

酢酸カルシウム後媒染試料は測定初期のみならず、180分後でさえ、35~50ppmと無媒染試料よりアンモニア残存量が大きかった。すなわち、後媒染では、酢酸アルミニウムはアンモニアの収着を増大させ、酢酸カルシウムは阻害することが分かった。

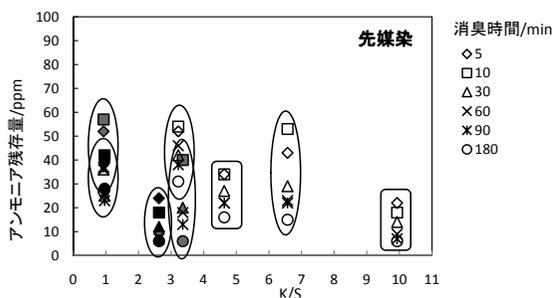


図2 酢酸アルミニウム、酢酸アルミニウム + 塩化ベンザルコニウム、酢酸カルシウム、媒染剤無しで先媒染したクロロフィル染色布によるアンモニア消臭に及ぼす染着量の影響—白抜き：酢酸アルミニウム媒染、灰色：酢酸カルシウム媒染、黒色：無媒染

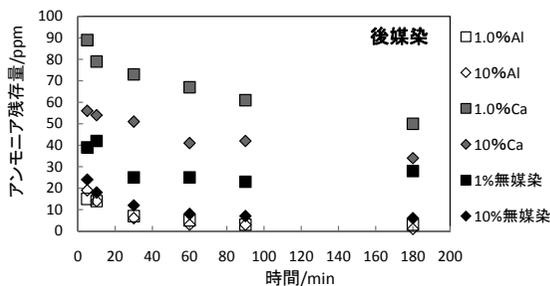


図3 酢酸アルミニウム、酢酸カルシウム、媒染剤無しで後媒染した各種濃度のクロロフィル染色布によるアンモニア残存量の時間変化

アンモニア残存量を K/S 値に対してプロットして図 4 に示す。先媒染法に比べ、K/S 値は全体に小さく、淡色に染まっていることが分かる。しかし酢酸アルミニウム後媒染 1%、10%濃度染色の各試料のアンモニア残存量は、5 分後に 20ppm 以下で、10 分、30 分と時間が経過するに従い、15ppm、8ppm とアンモニア残存量が低下し、180 分後には 2ppm となり、アンモニア消臭能が大きいことを示した。

無媒染の試料は 1%濃度での染色試料のアンモニア残存量は 25～40ppm であるが、10%濃度染色試料のそれは、6～25ppm とアンモニア消臭能は向上するが、酢酸アルミニウム後媒染試料の 10%濃度染色試料には及ばない。酢酸カルシウム後媒染試料は無媒染試料よりもアンモニア残存量が大きく、酢酸カルシウムがアンモニア吸着を阻害していることが推測できる。

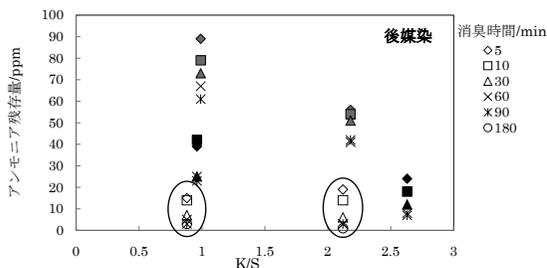


図 4 酢酸アルミニウム、酢酸カルシウム、媒染剤無しで後媒染した各種濃度のクロロフィル染色布によるアンモニア消臭に及ぼす染着量の影響—白抜き：酢酸アルミニウム媒染、灰色：酢酸カルシウム媒染、黒色：無媒染

### 3) 重ね媒染法

図 5 に重ね媒染法によって染色した試料のアンモニア残存量と時間との関係を示す。比較のために、先媒染法、後媒染法による最も早い消臭性を示したクロロフィル染色布の結果も加えた。図 5 から分かるように、吸着開始 5 分後にアンモニア残存量は 10% 染色時で、重ね媒染法による綿染色布の場合が 7～17ppm と最も小さく、次いで、後媒染の 21ppm、先媒染の 31ppm となった。吸着開始 10 分以降は重ね媒染法と後媒染法による綿布のアンモニア残存量は 10ppm 以下と最も小さく、媒染剤として酢酸アルミニウムを用いて、10% 染色液で重ね媒染法と後媒染法によって染色された綿布は、アンモニアを素早く吸着することが分かった。

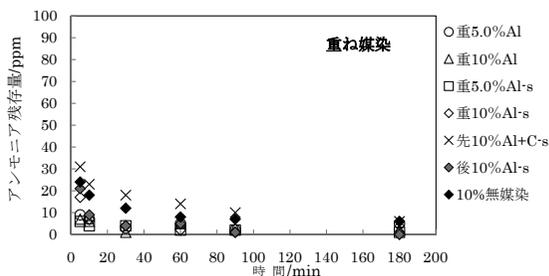


図 5 酢酸アルミニウムで重ね媒染、先媒染、後媒染、無媒染したクロロフィル染色布によるアンモニア残存量の時間変化

## 4. 結論

天然染料であるクロロフィルを用いて、先媒染、後媒染、重ね媒染、無媒染などの方法で染色した綿布の消臭能を検知管法で評価した。

その結果、媒染剤として酢酸アルミニウムを用いた重ね媒染法で染めた試料が最も消臭能が大きく、次いで、同様に、媒染剤として酢酸アルミニウムを用いた後媒染法で染めた試料であった。後媒染に使う酢酸アルミニウムがアンモニアの吸着を促進することが分かった。

後媒染でも、酢酸カルシウムを媒染剤にした場合は効果がなかった。

先媒染法では、酢酸アルミニウムも酢酸カルシウムもアンモニア吸着の阻害物質であった。先媒染法に用いられた酢酸アルミニウムのアルミニウムイオンは綿繊維のカルボキシ基などのアニオンに配位し、後媒染法のアルミニウムイオンは染料クロロフィルのポルフィリン環に配位することが考えられる。これらの配位する場所の違いがアンモニアの吸着性の違いになって表れたと考える。

無媒染法では、染色液の濃度が高いほど、アンモニアの吸着能が優れていたことから、クロロフィルそのものにアンモニア吸着能があることが確認できた。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、貴重なご助言を頂きました東京工業大学名誉教授小見山二郎博士に深謝申し上げます。

なお、本研究の一部は、繊維学会平成 22 年度秋季

研究発表会 (2010) および平成 23 年度日本家政学会  
第 63 回大会 (2011) で発表した。

## 文献

---

- 1) 特公昭 62-123456 など
- 2) 特公平 6-89507 など
- 3) 特公平 7-123456 など
- 4) 牛腸ヒロミ, 日本衣服学会誌, 54, (1), 1-4 (2010)
- 5) Y. Kobayashi, A. Sekiguchi, T. Nakanishi and J. Komiyama,  
Text. Res. J, 72,1088-1092 (2002), Y. Kobayashi, M.  
Kamimura, K. Tuboyama, T. Nakanishi, and J. Komiyama,  
Text. Res. J., 76, 695-701 (2006)  
葛西路子, 仲西正, 小林泰子, 繊維学会誌, 64, (11),  
340-343 (2008)
- 6) 小見山二郎、櫻井涼子、中野麻子、中山成子, 実践女子  
大学生生活科学部紀要, 43, 121-130 (2006)