

# 絹布によるアンモニアの吸着に及ぼす酸処理の効果

牛腸ヒロミ\*・饗庭みのり\*・稲垣サナエ\*・本多素子\*・川崎久子\*\*

\*生活環境学科 アパレル管理研究室 \*\*富山県立大学看護学部

## Effects of Acid Treatment on Deodorization of Ammonia by Silk Fabrics

Hiromi GOCHO\*, Minori AIBA\*, Sanae INAGAKI\*, Motoko HONDA\*, Hisako KAWASAKI\*\*

\*Department of Human Environmental Sciences, Jissen Women's University, \*\*Faculty of Nursing, Toyama Prefectural University

In this study, deodorization properties for ammonia were studied using Tedlar bag and detection tube method for seven silk samples. These included a scoured silk fabric and six samples treated with sulfuric acid under different conditions. Deodorization of ammonia using a commercial activated carbon was included in the measurements as a reference.

Measurements of the residual ammonia concentration vs. time for 0.05g of each sample revealed that the ammonia residual concentration was reduced with the temperature of the acid treatment and with the treatment time in a pseudo-exponential shape.

Based on the decreases in the ammonia residual amounts in the initial stage, the apparent rate constant,  $k$ , of the deodorization and the deodorization capacity,  $C$ , were estimated for the silk samples and activated carbon. The values of  $k$  and  $C$  increased with the treatment temperature and time. With the sample treated at 80°C for 120 min, the deodorization curve approximated that obtained with activated carbon.

Keywords : Deodorization (消臭), Silk fabric (絹布), Ammonia (アンモニア), Sulfuric acid (硫酸), Tedlar bag (テドラーバッグ)

## 1. はじめに

容器包装、家電、自動車などに比べ、衣料品はリサイクル率が非常に低いことはよく知られるところである。(独)中小基盤企業基盤整備機構が発表したデータ<sup>1)</sup>によると、家庭から廃棄される衣料品の18%が中古衣料等としてリユースされ、5%が反毛やウエスとしてリサイクルされている。残り77%は可燃ごみや不燃ごみとして廃棄されている。衣料品のリサイクルが進まないのは、合成繊維が普及して安価な衣料品が大量生産されたが、有効なリサイクル方法が見出せないからである。循環型社会を目指すためには少しづつでも廃棄を少なくし、リユースやリサイクルを増やす努力が必要である。

また、海洋プラスチックの問題<sup>3)</sup>が世界的に知られるようになり、材料の生分解性がますます重要になってきている。生分解性に優れた天然繊維は地球環境にやさしい繊維である。高価で、生分解性に優れている絹繊維はタンパク質繊維であり、分子末端にアミノ基やカルボキシ基を持つ比較的反応性の大きな繊維である。絹タンパク質を改変して再生医療用素材を作製<sup>4)</sup>したり、メイクアップ化粧品<sup>5)</sup>に使ったりと絹の用途は繊維だけではな

く多岐にわたる。

近年、病院や老人施設など、患者を取り巻く環境の重要性が再認識され、医療施設における快適性の向上が求められている<sup>6)</sup>。施設の環境の快適性に影響を及ぼすと考えられる糞尿臭や嘔吐臭に関しては、コーヒー残渣や酢酸を使ったり、新聞紙や炭を使ったりと様々な消臭方法<sup>7) 8)</sup>が検討されている。天然繊維である羊毛や絹にアンモニアの消臭効果があることが報告<sup>9)</sup>されており、綿でも梅や柿渋などの抽出物<sup>9)</sup>やクエン酸処理<sup>10)</sup>によりアンモニアの消臭性を向上させることも報告されている。我々も、新聞紙やコーヒー残渣、茶殻、媒染染色布、羽毛、羊毛、絹などの廃棄タンパク質繊維へのアンモニア、酢酸等の悪臭の収着挙動を報告<sup>11) 12)</sup>した。

本研究では、衣料用繊維の中では、高価である絹繊維に着目し、コストをかけずに簡単な方法で絹繊維の化学構造中の官能基を増やし、におい分子の吸着座席を増加させ、その収着効果との関係を調べた。具体的には絹繊維の再利用を可能にするため、硫酸を使った簡単な加水分解処理を行い、加水分解温度と時間がアンモニアの消臭性に及ぼす影響を、初期の消臭速度  $k$  と消臭容量  $C$

とから検討した。その結果、2～3の知見が得られたのでここに報告する。

## 2. 実験

### 2-1. 悪臭物質

尿の主成分であり、悪臭防止法で悪臭に指定され、規制されているアンモニア（和光純薬製 25%アンモニア水）を用いる。

### 2-2. 布試料の精練

中尾フィルター（株）から購入した絹羽二重 14 匁絹布を、田中直染料店より購入した針状マルセル石鹼を使って、洗剤濃度 20% owf、浴比 1:100、温度 80 ± 1°C の条件でターゴトメーター（大栄精器製）で 15 分間精練する（本練り）。その後、1% owf 炭酸ナトリウム溶液、浴比 1:100、温度 80 ± 1°C の条件で後練りし、炭酸ナトリウム溶液をイオン交換水に代えて 10 分間、4 回、pH が 7 ± 0.5 になるまですすぎ、40 ± 2°C の乾燥機で乾燥させる。乾燥後の試料は恒温恒湿室（20 ± 1°C、65 ± 2RH%）で 12 時間以上放置してから吸着実験に使用する。化学処理をした絹布試料も、処理後 pH が 7 ± 0.5 であることを確認してから乾燥し、恒温恒湿室に保管した。

### 2-3. 加水分解処理

イオン交換水に 1 級硫酸を加え、10%硫酸溶液を作製した。この溶液に浴比 1:50 で絹布試料を浸漬し、加水分解温度を 60,80,90°C、加水分解時間を 30,60,120 分と変化させ、加水分解処理を行った。処理後、イオン交換水をかえながら十分に水洗し、すすぎ液の pH が 7 ± 0.5 になるまで、繰り返すすぎ。その後、40 ± 2°C の乾燥機で乾燥させ、恒温恒湿室（20 ± 1°C、65 ± 2RH%）に 12 時間以上放置してから実験に使用する。

### 2-4. テドラーバッグ法

各種のガス・有機溶剤蒸気に優れた耐性を示すポリフッ化ビニル製のガス分析用サンプリングバックである 2L のテドラーバッグ（アズワン製）に切り込みを入れ、そこから布試料 0.05 g を投入し、テープで投入口を密閉する。テドラーバッグ内にマイクロシリンジで悪臭物質を 0.8 μL 注入し、加熱して悪臭物質を揮発させる。悪臭物質の揮発後、所定時間ごとにテドラーバッグ内の悪臭物質濃度を検知管で測定し、(1) 式により悪臭物質の残存率を算出する。

$$\text{悪臭物質の残存率} / \% = 100 \times M / B \quad (1)$$

ここで M は試料が入ったテドラーバッグ内の悪臭物質濃度（ppm）で B は空バッグ内の悪臭物質濃度（ppm）

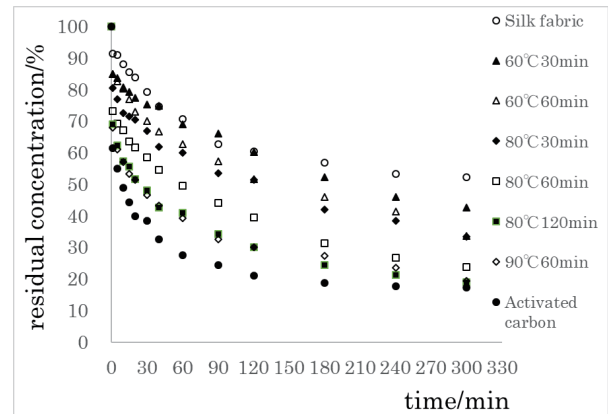


Fig.1 Time courses of deodorization of ammonia by 0.05g's sample.

である。

## 3. 結果および考察

### 3-1. アンモニア残存率の経時変化と消臭容量 C の決定

図 1 に加水分解試料の材料となった絹布と、その絹布を所定条件で 10%硫酸液に浸漬して所定温度、所定時間で加水分解した試料と、対照として、吸着材として広く使用されている活性炭をそれぞれ 0.05g 使用して、テドラーバッグ法で測定したアンモニアの残存率を経過時間ごとにプロットして示す。どの試料もアンモニア投入から 20～30 分後まではテドラーバッグ内の残存率は急激に低下するが、その後は緩やかに減少し、180 分を過ぎたあたりから、徐々に一定となり、平衡を示す。この値を消臭容量 C とみなす。加水分解していない絹布に比べ、加水分解した絹布はすべての領域で、アンモニア残存率が低下し、加水分解の効果を示した。

アンモニア注入後 300 分後のテドラーバッグ内のアンモニア残存率を見ると、80°C で 120 分加水分解した試料の 300 分後のアンモニア残存率は 19.0% となり、対照物質として使用した活性炭の 17.2% と同程度の値を示した。

### 3-2. アンモニア残存率に及ぼす絹布の加水分解温度の影響

図 1 で加水分解したすべての絹布試料は加水分解していない絹布に比べて大きな消臭性を示した。ここでは加水分解温度の影響を考察する。

図 2 に加水分解時間を 60 分と一定にして、加水分解温度を 60°C、80°C、90°C に変化させて作成した試料の 1,5,20,60,180,300 分後のアンモニア残存率を加水分解温度に対してプロットしたものを示す。加水分解試料のアンモニア残存率は、どの測定時間をとっても、加水分解温度が高くなるほど直線的に加水分解が進み、アンモニア残存率が低下することを示している。

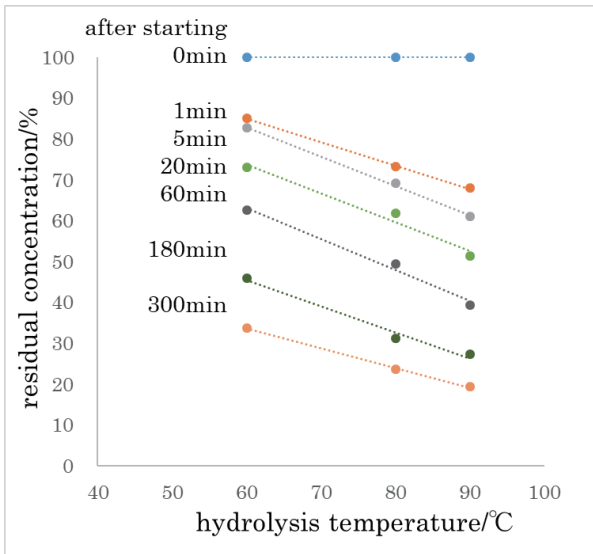


Fig.2 Residual concentration vs hydrolysis temperature ; deodorization of ammonia by 0.05g's sample.

3-3. アンモニア残存率に及ぼす絹布の加水分解時間の影響

図3には加水分解温度を80°Cと一定にして、加水分

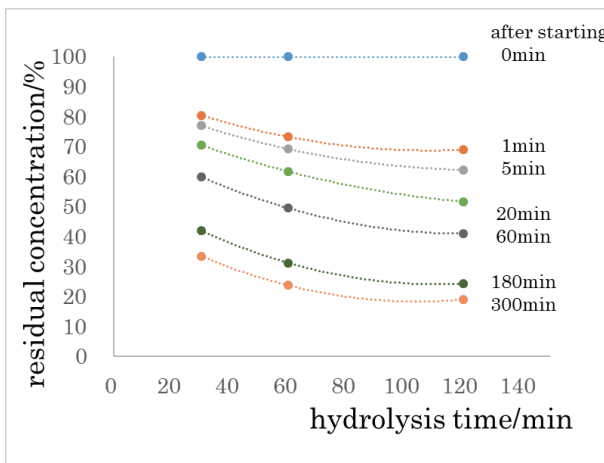


Fig.3 Residual concentration vs hydrolysis time ; deodorization of ammonia by 0.05g's sample.

解時間を30,60,120分と変化させて作製した試料のアンモニア残存率を加水分解時間に対してプロットしたものを示す。加水分解試料のアンモニア残存率は、どの測定

時間をとっても、加水分解時間が長くなるほど加水分解が進むが、下に凸の曲線を示し、アンモニア残存率が緩やかに低下することを示した。

3-2と3-3の結果から、絹布の加水分解の度合いは、反応時間を長くするより反応温度を高くする方が効果的ということを示している。

3-4. 初期消臭速度と消臭容量による評価

我々は前報<sup>11)</sup>で消臭能の評価を、初期の消臭速度  $k$  と消臭容量  $C$  で評価した。本報告でもこの方法でアンモニアの消臭能を評価する。

ここで図1の消臭曲線のうち、加水分解時間を60分と一定にして、加水分解温度を60°C、80°C、90°Cに変化させて作成した試料の  $A_t$ 、 $A_\infty$ 、 $C$  の値を用いて Crank の経験式<sup>11)</sup>を適用する。

$$A_t - A_\infty = C \exp(-kt) \quad (2)$$

$A_t$  は消臭開始後時間  $t$  でのテドラーバッグ内のアンモニアの含有率%、 $A_\infty$  は平衡状態での含有率%である。ここで含有率はブランクテストで得られた初期濃度に対する割合を百分率で表したものである。 $C$  は消臭容量で  $(A_t - A_\infty)$  の割合%で示す。消臭速度  $k$  は  $t = 20\text{min}$  以内の  $-\ln\{(A_t - A_\infty)/C\}$  対  $t$  のプロットの勾配から評価した。図4にこのプロットを示す。絹布と絹布を60、80、

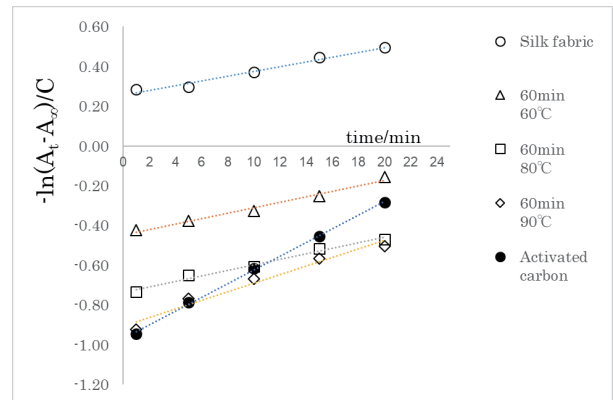


Fig.4  $-\ln(A_t - A_\infty)/C$  vs time

90°Cと温度を変えて60分間加水分解した試料と活性炭試料のすべての試料の  $-\ln\{(A_t - A_\infty)/C\}$  対  $t$  のプロットは直線関係を示し、Crank の経験式が適用できた。従ってこれらの直線の傾きが初期の消臭速度  $k$  とみなせ

Table 1 Sample's Initial deodorization rate constant $k$ and deodorization capacity $C$ values								
Sample	Silk fabric	Hydolyis conditions						Activated carbon
		60m in			30m in	60m in	120m in	
		60°C	80°C	90°C	80°C			
$k$	0.0119	0.0137	0.0138	0.0215	0.0127	0.0138	0.0211	0.0346
$C/\%$	47.8	66.3	76.3	80.7	66.5	76.3	81.0	82.8

る。同様に図1の中から加水分解温度を80℃と一定にして、加水分解時間を30,60,120分と変化させて作製した試料の $A_t$ 、 $A_\infty$ 、 $C$ の値を用いてCrankの経験式を適用した。前述の試料と同様に、こちらの試料もすべて $-\ln\{(A_t - A_\infty)/C\}$ 対 $t$ のプロットは直線を示し、傾きから初期の消臭速度 $k$ を求めることができた。表1に絹布と60,80,90℃で60分加水分解したときの絹試料、80℃で30,60,120分と加水分解した絹試料と活性炭によるアンモニアの初期の消臭速度 $k$ と消臭容量 $C$ を示す。

初期の消臭速度 $k$ は活性炭が最も大きく、次いで加水分解試料の90℃60分、80℃120分、80℃60分、60℃60分、80℃30分、絹布と小さくなり、加水分解により、新たな末端基が増え、アンモニアに対する初期の消臭速度が増大したと考えられる。

加水分解時間を60分と一定にして、加水分解温度を60℃、80℃、90℃と変化させた試料と加水分解温度を80℃と一定にして加水分解時間を30分、60分、120分と変化させた試料では、温度変化をさせた試料の方が $k$ の値は大きくなっており、3-3で述べたように、時間の効果より温度の効果が大きいことが定量的に示された。

#### 4. まとめ

衣料用絹繊維のリサイクルを念頭に、安価で簡単な方法により、悪臭の吸着能を増大させるために、絹布に加水分解を施し、アミノ基、カルボキシ基などの官能基の増大を図り、加水分解温度と時間が悪臭物質であるアンモニアの消臭にどのように影響を及ぼすかを検討した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) アンモニアの消臭曲線から、加水分解温度が高くなるほど、加水分解時間が長くなるほどアンモニアの消臭容量 $C$ は大きくなり、加水分解の効果が表れた。
- (2) 消臭曲線にCrankの経験式を適用し、 $-\ln\{(A_t - A_\infty)/C\}$ 対 $t$ のプロットの勾配から初期の消臭速度 $k$ が求められた。
- (3) 初期の消臭速度 $k$ も加水分解温度が高くなるほど、加水分解時間が長くなるほど大きくなった。

#### 和文抄録

精練した絹布と6種の異なる条件下で硫酸処理した絹布、計7種の絹試料について、アンモニアの消臭挙動をテトラバグー検知管法で調べた。市販活性炭のアンモニアの消臭挙動を対照として示している。

0.05 gのそれぞれの試料について、残存アンモニア濃度と時間の関係を調べたところ、残存アンモニア濃度が、酸処理の温度と時間と共に、擬指数関数型で小さくなることが分かった。

絹試料について、初期のアンモニア残存濃度の減少から、みかけの消臭速度 $k$ と消臭容量 $C$ を評価した。酸処理温度と時間が増すと、 $k$ と $C$ の値は大きくなった。80℃で120分処理した試料の消臭曲線は活性炭のそれと近くなった。

- (4) 初期の消臭速度を示す $k$ の値の比較により、加水分解温度の効果の方が、時間の効果より大きいことが示された。

今回の加水分解条件では消臭速度、消臭容量ともに活性炭のそれを超えるものはなかった。80℃、120分の加水分解試料の消臭容量は活性炭のそれとほぼ同程度だったので、加水分解絹布が活性炭を超えるアンモニアの消臭速度と、消臭容量を必要とするならば、さらに厳しい条件での加水分解が必要であることが明らかになった。

謝辞：本研究の一部は、科学研究費補助金（基盤研究（C）17K00797）と（基盤研究（C）17K00798）によって報告し、深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) (独) 中小企業基盤整備機構, 繊維製品リサイクルの現状調査報告 (2007)
- 2) 木村照夫, 廃棄物資源循環学会誌, 24, (3), 140-147(2010)
- 3) M.Smith, D.C.Love, C.M.Rochman, R.A.Neff, Current Environmental Health Reports, 5, 375-586 (2018)
- 4) 玉田靖, 日本ゴム協会誌, 87, (10), 428-433(2014)
- 5) 坂崎ゆかり, 色材協会誌, 80, (3), 123-128(2007)
- 6) 三浦奈都子, 高橋有里, 兼松百合子, 岩手県立大学看護学部紀要, 6, 117-121(2004)
- 7) 塩沢麻由, 中島十木子, 長野赤十字病院医誌, 16, 123-128(2003)
- 8) 池根照美, 田島美幸, 看護の研究, 33, 197-200(2002)
- 9) 杉浦愛子, 高柳紅美, 浅海真弓, 森俊夫, 日下部信幸, 繊維製品消費科学会誌, 49, (5), 355-360 (2008)
- 10) 谷田貝麻美子, 大谷恭子, 繊維製品消費科学会誌, 48, (8), 541-542 (2007)
- 11) 稲垣サナエ, 牛腸ヒロミ, 小林泰子, 小見山二郎, 日本家政学会誌, 68, (10), 517-525 (2017)
- 12) Sanae INAGAKI, Hiroko IKEDA and Hiromi GOCHO, Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses, 60, (2), 144-150 (2019)  
(2019年11月21日受理)