

脱臭・抗菌性能を持った機能性繊維素材の開発

田島 尚* 坂本 大輔*

Development of Functional Fibrous Material with a Deodorizing and Sterilizing Effect

TAJIMA Takashi* , SAKAMOTO Daisuke*

抄録

タンニンをセルロースに化学的に結合させた新規の繊維素材を開発した。当該繊維素材に化学的に結合したタンニンの量はおおむね $1.0 \times 10^2 \text{mmol/cm}^2$ と見積もられ、また、この繊維には抗菌性能のあることが確認された。

キーワード：タンニン、抗菌、化学修飾、繊維素材

1. はじめに

タンニンは植物の樹皮、葉、種皮、根などに含まれる成分で、温水によって容易に抽出されるポリフェノール類の総称だが、滅菌性能、消臭機能あるいは、重金属吸着性能を有するなど、興味深い性質を持つ。このように有用な性質がありながら、茶カテキンの利用など一部の例外を除いてタンニンの工業利用の例は少ない。これはこの物質が化学的には極めて多種類の化合物からなる混合物であること、自然由来であるため性状が安定しないなどの問題もあるが、例えば、製材所から排出される樹皮のように焼却するのが処分法としてもっとも安価であったという現実にも由来する。しかしながら、ダイオキシン類対策特別措置法の規定により、平成14年12月1日から廃棄物焼却炉に適用される排出基準が大幅に強化され、焼却処分にかかる費用は高騰している。このためタンニンの有効な利用法の開拓が求められている。

本研究では、空気清浄フィルターへの利用を想定し、セルロースを母材としてタンニンを化学結合させた新規の繊維素材を開発し、また、抗菌性

能を中心にその有用性を評価した。

2. 実験方法

2.1 タンニンのセルロースへの結合

タンニンとセルロースは双方とも水酸基を持つなど、水素結合をはじめとして、物理的な相互作用が期待できる。タンニンを適当な溶媒に溶解させ、それにセルロースを浸漬させるだけでタンニンの機能的な特徴を持った繊維素材を調製できるものと期待されるが、タンニンは同時に水溶性でもあるため、空気清浄フィルターに利用することを想定した場合、湿度による悪影響が懸念される。また、2.2の金属イオンを担持させることも勘案した結果、化学的に結合させた方が有利と考え、本研究ではタンニンを繊維素材に化学的に結合させる方法を採用することとした。なお、タンニンとセルロースの架橋剤には、前報¹⁾を参考にジイソシアネートを用いることとした。図1に製法のフローを示す。より多くのタンニンを結合させることを狙って、タンニンのアセトン溶液は溶解度限界近くの高濃度のものを使用した。

一方、ジイソシアネートはタンニンとセルロースをつなぐ架橋剤の役割を期待している。架橋剤

* 環境技術部

として作用したかどうか、生成物の顕微赤外吸収スペクトル(Spectrum 2000 FTIR、パーキンエルマー)により検証した。

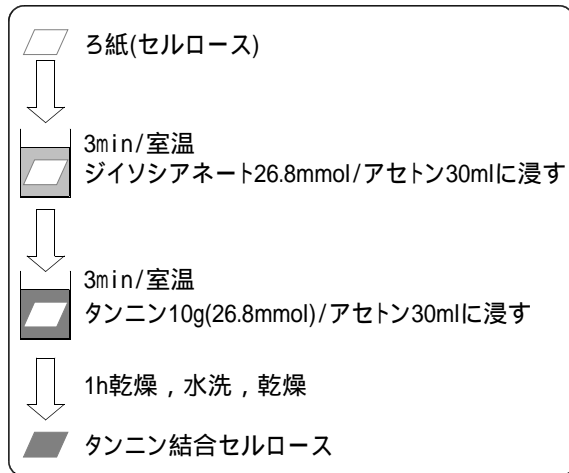


図1 タンニン結合セルロースの製法

2.2 金属イオン担持の試み

合成したタンニン結合セルロースはそれだけでも抗菌性能が期待できるが、タンニンの重金属吸着性能を利用して銀イオン、銅イオン等を担持させ、さらに抗菌性能を向上させる試みも併せて行った。

図1の方法で合成したタンニン結合セルロースを金属イオン水溶液に浸漬させ、金属イオンの担持を試みた。硝酸銀水溶液、硫酸銅水溶液にそれぞれタンニン結合セルロースを浸漬させ、顕微赤外吸収スペクトル(Spectrum 2000 FTIR、パーキンエルマー)により、銀イオン、銅イオンの担持状況を検証した。

2.3 結合したタンニンの定量

図1の方法により合成したタンニン結合セルロースにどの程度のタンニンが結合しているか、以下の方法により定量した。

タンニンとセルロースをつなぐ結合はジイソシアネートに由来するウレタン結合だが、これは弱い塩基により容易に開裂する(図2)。

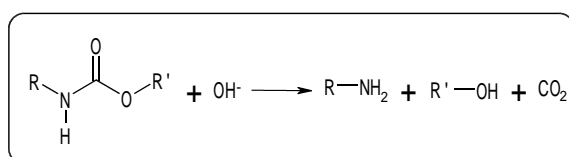


図2 ウレタン結合の開裂

これを利用して、結合したタンニンを10%炭

酸カリウム水溶液により溶出させ、295nmの紫外吸収から結合したタンニンの量を見積もった。

2.4 抗菌性能の評価(1)

2.1および2.2で合成したタンニン結合セルロース等について、その抗菌性能を評価した。評価方法は以下のとおり。

滅菌処理をしたLB寒天培地を滅菌シャーレに分注し、固める。十分に乾燥させた後、タンニン結合セルロース等のサンプルを乗せ、さらにその上から菌数を $1.0 \times 10^7 \text{ml}^{-1}$ 程度に調製したLB軟寒天培地(0.8%)5mlを注ぎ、37℃のインキュベータで培養した。菌種は大腸菌の*Escherichia coli* JCM1649及び腐敗細菌であるグラム陽性菌の*Bacillus megaterium* JCM2506を使用した。

2.5 抗菌性能の評価(2)

JIS Z2801に基づいて抗菌性能の定量的評価も試みた。試験菌種は黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus* NBRC12732)と大腸菌(*E.coli* NBRC3972)。なお、抗菌活性値は以下のように算出した。

抗菌活性値

$$= \log_{10} \left(\frac{\text{無加工品の24時間後の生菌数}}{\text{抗菌加工試験片24時間後の生菌数}} \right)$$

3. 結果及び考察

3.1 タンニン結合セルロースの顕微赤外吸収スペクトル

2.1で調製したタンニン結合セルロースの顕微赤外吸収スペクトルを測定した(図3)。

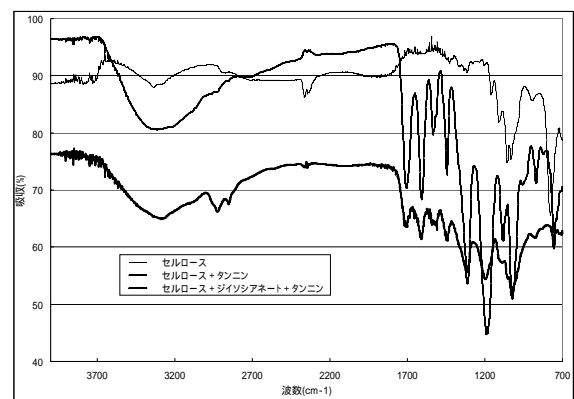


図3 タンニン結合セルロース顕微赤外吸収スペクトル

凡例中の セルロース+タンニン はセルロースにタンニンのみを物理的に吸着させたものである。この吸収パターンと比べて、ヘキサメチレンジイソシアネートを架橋剤に用いたもの()は低波数領域ではほぼ相似形であるものの、 $2,700\text{cm}^{-1} \sim 2,900\text{cm}^{-1}$ の領域でヘキサメチレンに由来する吸収が確認され、この素材にヘキサメチレンジイソシアネートが含まれていることが示唆された。さらに、これを1時間水に浸漬させるなどして念入りに洗浄しても、このスペクトルパターンが変わらないことから、ジイソシアネートは架橋剤として反応したものと推察された。

3.2 金属イオンを担持させたタンニン結合セルロースの顕微赤外吸収スペクトル

2.2で金属イオン担持を試みたタンニン結合セルロースについても、顕微赤外吸収スペクトルを測定した(図4)。

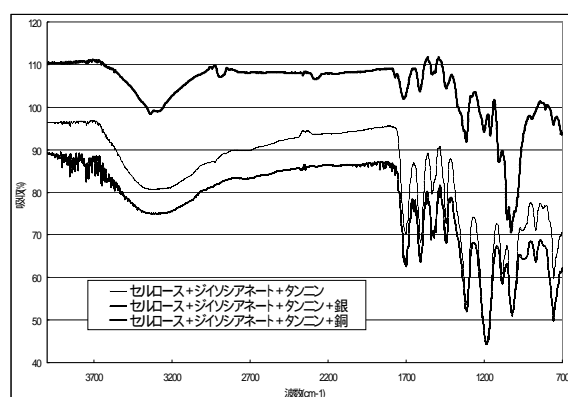


図4 金属イオンを担持させたタンニン結合セルロースの顕微赤外吸収スペクトル

硝酸銀水溶液に浸漬させたサンプルには、スペクトルパターンの変化が見られなかったものの、硫酸銅水溶液に浸漬させたサンプルでは $3,300\text{cm}^{-1}$ 付近の水酸基の吸収の形状に明らかな変化が認められ、銅イオンを担持させることができたものと推察された。なお、銀イオンに浸漬させたサンプル表面には数日すると銀が還元して析出しているのが認められた。銀イオンについては一時的に担持された可能性はあるものの、やがて還元し、担持の維持はできなかったものと思われる。

3.3 結合したタンニンの定量

2.3にある方法により、結合したタンニンの定量を行った。しかしながら、タンニンは塩基により変性することが知られている。今回塩基として使用した炭酸カリウムの場合も紫外吸収のスペクトルには時間単位で経時変化が認められた。よって、タンニン結合量の正確な定量は困難だが、概ね、ろ紙 1cm^2 あたり $3.8\text{mg}(1.0 \times 10^2\text{mmol})$ と見積もられた。

以上の定量結果に基づいて、アンモニアの脱臭能力の検討を行った。まず、一般的なタンニン分子にはフェノール性水酸基(つまりアンモニアと結合する部位)が3つある。このうち、セルロースとの化学結合に1つが消費されていると仮定すれば、タンニン結合セルロース 1m^2 辺り、 20mmol 存在することになる。例えば、空気清浄フィルタにこのタンニン結合セルロースを 1m^2 使用し、これに臭気強度3(らくに感知できる臭い)のアンモニアを含んだ空気(2ppm)を流して、臭気強度1(やっと感知できる臭い、 0.1ppm)にすることを想定した場合、およそ 236m^3 の含アンモニア空気を流した時点で、アンモニア結合部位は全て消費されることになる。一方、一般的な家庭用の空気清浄機の換気能力は $10\text{m}^3/\text{h}$ であることから考えると、このような臭気条件でのフィルタの脱臭能力の寿命はおおよそ24時間、ということになる。もっとも、このアンモニアを吸着するメカニズムは平衡反応(酸・塩基反応)であるため、アンモニア結合部位が全て消費されることはあり得ない。よって、実際のフィルタ寿命は、さらに短い可能性もある。

3.4 抗菌性能の評価(1)

2.4にある方法により、タンニン結合セルロース等の抗菌性能を評価した。サンプルは以下の5種類を使用した。

ろ紙(セルロース)をジイソシアネートのアセトン溶液のみに浸漬し、水洗、乾燥したもの(ブランク)

2.1の方法で合成したタンニン結合セルロース

2.2の方法で合成した銅担持タンニン結合セルロース(浸漬した銅イオン(Cu²⁺)水溶液の濃度:0.448mol/L)

2.2の方法で合成した銅担持タンニン結合セルロース(浸漬した銅イオン(Cu²⁺)水溶液の濃度:0.0895mol/L)

2.2の方法で合成した銅担持タンニン結合セルロース(浸漬した銅イオン(Cu²⁺)水溶液の濃度:0.00895mol/L)

以上の条件で5時間培養させた結果は以下の写真のとおり(図5、図6)。

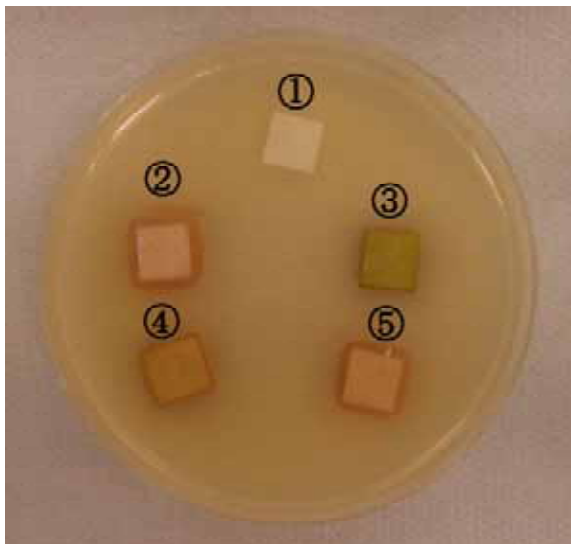


図5 大腸菌(*E.coli*)による抗菌試験結果

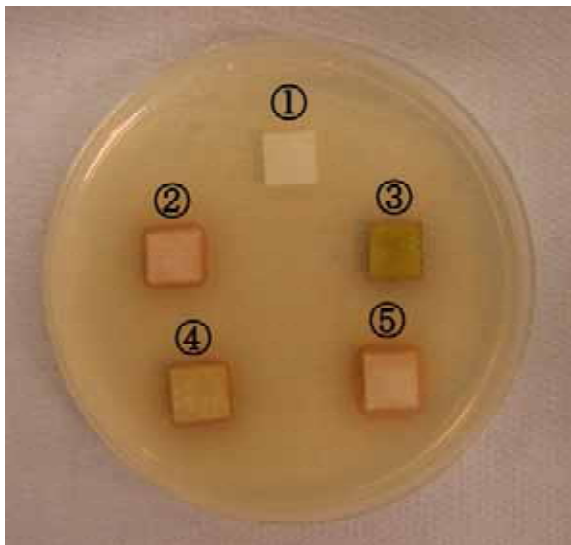


図6 パチルス菌(*B.megaterium*)による抗菌試験結果

サンプルの周囲に暗く抜けている部分が抗菌作用により菌の繁殖しなかったところである。プランクを除いて全てのサンプルで抗菌性能のあることが確認できた。なお、菌種による違いは観察されなかった。

3.5 抗菌性能の評価(2)

JIS Z 2801 に定めた方法により、タンニン結合セルロース等の抗菌性能の定量的な評価も試みた。サンプルは以下の3種類。

ろ紙(セルロース)をジイソシアネートのアセトン溶液のみに浸漬し、水洗、乾燥したもの
2.1の方法で合成したタンニン結合セルロース

2.2の方法で合成した銅担持タンニン結合セルロース(浸漬した銅イオン(Cu²⁺)水溶液の濃度:0.0895mol/L)

サンプルをコントロールとして、の抗菌性能を評価したところ、以下のとおりの結果となった(表1、表2)。

表1 タンニン結合セルロース等の抗菌試験

試料	無加工()		抗菌加工試験片 24時間後の生菌数	抗菌活性値
	接種直後の生菌数	24時間後の生菌数		
	1.9×10^5	1.7×10^5	10	4.2
	1.9×10^5	1.7×10^5	10	4.2

被検菌:黄色ブドウ球菌(*S.aureus*)

無加工品(1.7×10^5)に比べて24時間後の生菌数が10と、大幅に減少しており、この試験においてもタンニン結合セルロースに抗菌性能のあることが確認された。

表2 タンニン結合セルロース等の抗菌試験

試料	無加工()		抗菌加工試験片 24時間後の生菌数	抗菌活性値
	接種直後の生菌数	24時間後の生菌数		
	2.7×10^5	1.4×10^7	5.7×10^3	3.3
	2.7×10^5	1.4×10^7	20	5.8

被検菌:大腸菌(*E.coli*)

大腸菌の場合も黄色ブドウ球菌と同様、抗菌活性が認められた。更に、24 時間後の、の生菌数に差異が認められた。これはタンニンに担持させた銅イオンの効果によるものと考えられる。

なお、サンプルには吸水性があるため、菌液は試験片に吸収された状態で試験を行った。したがって、厳密には JIS Z 2801 に則った方法とは言えない。よって、一般には抗菌活性値 2.0 以上であれば抗菌性がある、と認められるが、本試験の場合はそのような絶対評価はできない。

ンの不溶化・有効利用に関する研究, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 1, (2003)9

4. まとめ

- (1) 架橋剤にジイソシアネートを用い、セルロースとタンニンから新規の抗菌性素材を合成した。また、これに銅イオンを担持させることにも成功した。
- (2) ろ紙を母材として合成したタンニン結合セルロースには 1cm^2 あたり概ね 3.8mg ($1.0 \times 10^2\text{mmol}$) のタンニンを結合させることができた。
- (3) タンニン結合セルロースの脱臭能力を検討したところ、臭気強度が 3 (らくに感知できる臭い) 程度のアンモニアの臭気環境 (2ppm) ではその寿命が長くても 24 時間程度と見積もられ、このような条件では脱臭能力にはあまり期待できないことが分かった。
- (4) タンニン結合セルロースの抗菌能力を検証したところ、銅イオンを担持させるかどうかにかかわらず、抗菌性能のあることが確認された。また、JIS Z 2801 に基づく試験により、抗菌性能を評価したところ、銅イオンによる抗菌性能の向上の可能性が示唆された。

謝 辞

本研究を進めるにあたり客員研究員として御指導くださいました東洋大学の石井茂助教授に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 田島 尚, 麻生信之: 針葉樹樹皮抽出タンニ