

繊維等への利用に向けた木材抽出液の機能性(消臭効果)の検討

川 戸 伸 一*

樹脂に付着した魚臭に対する、スギ及びヒノキの混合物から純水で抽出した木材抽出液の消臭効果を検討した。樹脂表面から時間の経過で発生する臭気を消臭する効果については、試験方法が定められていないため、新たに試験装置及び試験手順を作成して試験を実施し、消臭効果があることを確認した。今後、木材抽出液を繊維等に対する消臭性加工へ利用していくことが考えられる。

1 はじめに

2015 年国連で採択された持続可能な開発目標 (SDGs) の認知が高まり、製造業・加工業界で循環利用可能な資材として天然物質を用いたサステナブルな取組が注目されている。天然物質には様々なものがあるが、事業化まで進める場合、事業の継続性を考慮することが必要である。

丹後地域で容易に調達できる植物の利用を模索していたところ、木材から抽出した繊維染色液の廃液が、海釣り釣った魚を保管した樹脂製クーラーボックスに付着した魚臭に対して消臭効果があるとの情報を得た¹⁾。魚を保管した樹脂製クーラーボックスの内側は、水洗後も臭気が残ることが多いが、この廃液を用いて洗浄すると残らないという。

ここでいう臭気は、樹脂表面から時間の経過で発生する臭気を指す。臭気物質は、樹脂に対して吸着(樹脂表面に分子が付着)又は収着(樹脂内部の隙間に分子が入り込む)している²⁾と考えられている(以下、本報告では吸着と収着による臭気を合わせて「樹脂付着臭」という)。

木材から抽出した繊維染色液には、木材以外の原料は使用されていない¹⁾。染色後の廃液に樹脂付着臭の消臭効果があるのであれば、染色に利用する前の木材抽出液も同様、又はそれ以上の効果が期待でき、繊維等に対する消臭性加工への利用に有望と考えられるため、まず木材抽出液の樹脂付着臭に対する消臭効果を検討した。

2 試薬等・使用機器

2.1 試薬等

純水、30%トリメチルアミン溶液(富士フィルム和光純薬(株))、気体検知管No.180L((株)ガステック)、広口 250 mL ポリプロピレン製容器(アズワン(株))、難燃性不織布(家庭用レンジフードフィルター)、窒素ガスを用いた。

抽出材料は、丹後地域内の木材チップ製造業者から調達した。木材チップ製造業者のチップ製造工程及び抽出材料の発生工程は図1のとおりで、①バーク、②ダスト、③チップと呼ばれる3種類を用いた。

原材料の木材は針葉樹で、スギ・ヒノキの混合物である。樹種毎に消臭効果に違いがある可能性を考慮すれば、単一樹種毎に調達できることが理想だが、チップ製造では必ずしもスギ・ヒノキの分別は必要とされてなく、研究全体のコストの課題もあり調達容易な混合物のまま試験に供することとした。

2.2 使用機器

純水製造装置 Elix Essential UV3 (Merck)、業務用電磁調理器(ホシザキ電機(株))、ガスコンロ RTS-1N(リンナイ(株))、電子天秤 UW6200H((株)島津製作所)、pH/イオン計 F-73((株)堀場製作所)、ガス採取器((株)ガステック)を用いた。

* 企画連携課 主任研究員



図1 木材チップの製造工程と抽出材料の発生フロー

3 試験方法

3.1 試験液の作製

2通りの方法で抽出して得た木材抽出液と純水を試験液とした。木材抽出液については、基礎物性情報としてpHの測定も行った。

3.1.1 煮沸水で抽出

純水1Lを沸騰させた後、図1の①～③を約200g加えて1時間加熱後、不織布でろ過し、500～600mLの3種類の抽出液(以下「煮沸抽出液」という)を得た。

3.1.2 常温水で抽出

図1の②を不織布で作った袋に1kg採取して胴長鍋に入れ、純水を3Lを加えて二晩静置後、軽く絞って1,200～1,400mLの抽出液(以下「常温抽出液」という)を得た。

なお、常温での抽出は、純水に対する抽出材料の重量を多くした場合の効果を重視し、今回一番嵩の小さい②について試験を行った。

3.2 樹脂付着臭に対する消臭試験方法

空気中の臭気に対する消臭試験には、例えば織物の消臭効果は繊維評価技術協議会や日本化学繊維協会の定める方法³⁾⁴⁾、また空気清浄機や市販の消臭剤に対する方法などがある⁵⁾⁶⁾。しかし、樹脂付着臭を消臭することに対する試験方法は定められていないことから、新たに試験装置及び試験手順を作成して試験を行った。

3.2.1 試験装置の作成

樹脂製クーラーボックスに見立てた250mLポリプロピレン製容器(以下「PP容器」という)、テドラーバッグ及び気体検知管接続用シリコンチューブを接続したシリコン栓を用いて、図2の試験装置を作成した。シリコンチューブはモール型のピンチコックで開閉するようにしている。PP容器の大きさは試験作業の操作性や研究全体のコストも考慮して設定した。なお、テドラーバッグには、気体検知管で気体採取時に容器内が陰圧とならないようにするために、無臭の窒素ガスを充填した。



図2 試験装置

3.2.2 消臭試験手順

図2の試験装置を用いて、海水魚の生臭さを構成する多種の臭気物質⁷⁾のうち、主成分のトリメチルアミンに着目し、試験手順を作成した。

試験手順は、臭気物質が付着したクーラーボックスを試験液で洗浄する作業をイメージして、図3のとおり作成した。

消臭試験手順

- (1) 250 mL PP容器に、純水10 mL、トリメチルアミン 2 mLを加え、蓋をして振とう。
- (2) 一晩放置((1)の作業は夕方実施)。
- (3) 翌朝、5分振とう・5分静置。
- (4) PP容器を排水、拭き取って、蓋を空けてドラフト内で0.5時間乾燥。
- (5) 窒素ガスで容器内を置換。
- (6) 測定用シリコン栓をセット、3.5時間静置(平衡時間)。
- (7) 気体検知管を用いてトリメチルアミン濃度を測定(初期濃度)。
- (8) PP容器に試験液(純水、3種類の煮沸抽出液、常温抽出液)を250 mL入れ、
(3)と同じ操作で振とう・静置(試験液による洗浄)。
- (9) PP容器を排水、拭き取って、蓋を空けてドラフト内で0.5時間乾燥。
- (10) 窒素ガスで容器内を置換。
- (11)測定用シリコン栓をセット、3.5時間静置(平衡時間)。
- (12) 気体検知管を用いてトリメチルアミン濃度を測定(洗浄後濃度)。

図3 樹脂付着臭の消臭試験手順

3.2.2.1 初期濃度の測定

臭気としてトリメチルアミンを PP 容器壁面に吸着・収着させる工程(図3の(1)～(3))は、樹脂表面に対してトリメチルアミンが十分な濃度及び時間で暴露されるよう検討し、この手順とした。

PP 容器から同物質の 30%溶液を排水し、容器内を拭き取ってドラフト内で 0.5 時間乾燥させ、窒素ガスで容器内を置換する。この段階で容器内の空気中にトリメチルアミンは含まれていない(図3の(4)(5))。

その後、測定用シリコン栓をセットして、十分に拡散して平衡状態になるために静置する時間を 3.5 時間とし、樹脂付着臭が容器内の空気中に拡散してくるのを待つ(図3の(6))。

3.5 時間静置後、PP 容器内のトリメチルアミン濃度を気体検知管で測定し、これを樹脂付着臭の初期濃度とした(図3の(7))。

3.2.2.2 洗浄後濃度の測定

ドラフト内で PP 容器のシリコン栓を外し、試験液(純水、3種類の煮沸抽出液、常温抽出液)を 250 mL 入れて蓋をし、振とうして洗浄・静置後、排水し、容器内を拭き取りドラフト内で 0.5 時間乾燥させ、窒素ガスで容器内を置換する。この段階で容器内の

空気中にトリメチルアミンは含まれていない(図3の(8)～(10))。

その後、測定用シリコン栓をセットして3.5時間静置し、再び樹脂付着臭が容器内の空気中に拡散してくるのを待つ(図3の(11))。

3.5 時間静置後、PP 容器内のトリメチルアミン濃度を気体検知管で測定し、これを樹脂付着臭の洗浄後濃度とした(図3の(12))。

4 結果

試験装置(図2)を用いて、試験手順(図3)のとおり試験を実施したところ、初期濃度の値のばらつきが大きかった(表1)。

表1 樹脂付着臭濃度(初期濃度)の分布

トリメチルアミンの樹脂付着濃度(初期濃度)	試験数
1 ppm以上-2 ppm未満	3
2 ppm以上-3 ppm未満	12
3 ppm以上-4 ppm未満	12
4 ppm以上-5 ppm未満	5
5 ppm以上-6 ppm未満	3
6 ppm以上-7 ppm未満	1

<臭気付着方法>

250 mL PP容器に、純水10 mL、トリメチルアミン 2 mLを加え、蓋をして振とう。一晩放置。

空気中の臭気に対する消臭試験^{3~6)}では、消臭試験対象の空気中の臭気物質濃度を一定値に揃えて試験を行い、臭気物質の減少量及び減少率で消臭効果を示すことができる。

今回、樹脂付着臭の試験では、初期濃度のばらつきが大きく、トリメチルアミンの減少量で消臭効果を示せないため、各試験実施毎に初期濃度と洗浄後濃度から減少率を計算し、その比較を行うこととした。減少率の計算は式(1)のとおりである。

$$\text{トリメチルアミンの減少率(\%)} = \frac{(\text{初期濃度}) - (\text{洗浄後濃度})}{(\text{初期濃度})} \times 100 \quad (1)$$

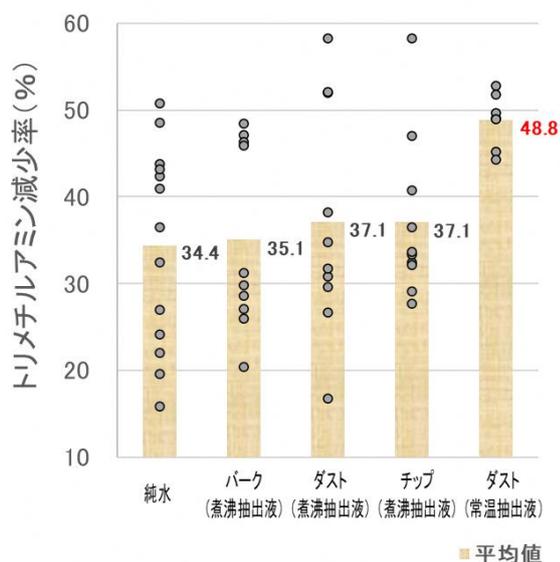


図4 各試験液の洗浄によるトリメチルアミンの減少率

各試験液毎に、洗浄試験を7~13回実施し、トリメチルアミンの減少率の平均値を求めた(図4、表2)。

純水と煮沸抽出液を用いた洗浄試験において、チップ及びダストからの煮沸抽出液で洗浄した場合の減少率の平均値37.1%、バークからの場合の35.1%は、純水で洗浄した場合の34.4%を上回った。しかし、純水及び煮沸抽出液のいずれも、各試験毎の減少率の値のばらつきが大きかった。

常温抽出液を用いた洗浄試験では、減少率は平均値48.8%で、純水や煮沸抽出液で洗浄した場合よりも10%以上上回り、かつ各試験毎の減少率の値のばらつきも小さかった(図4、表2)。

5 考察

5.1 トリメチルアミンの減少率

バーク、ダスト及びチップからの煮沸抽出液で洗浄した後のトリメチルアミンの減少率の平均値は、純水で洗浄した場合を上回ったが、各試験毎の減少率の値のばらつきが大きかった。

煮沸抽出液は、抽出操作において不織布によるろ過以外の精製は行っていない。煮沸時の液面に樹液由来と思われる粘着性のある黒色の液体が見られることもあったため、品質が安定していなかった可能性がある。また、抽出物質の濃度が低いことで減少率のばらつきが大きくなった可能性も考えられる。

表2 各抽出液の洗浄によるトリメチルアミンの減少率

抽出液	試験数	トリメチルアミン減少率(%)			pH			
		最小	最大	平均	最小	最大	平均	
水(純水)	13	15.9%	50.8%	34.4%				
煮沸抽出	バーク	10	20.4%	48.5%	35.1%	4.48	5.03	4.79
	ダスト	10	16.7%	58.3%	37.1%	4.93	5.27	5.08
	チップ	10	27.7%	58.2%	37.1%	5.26	5.48	5.34
常温抽出	ダスト	7	44.3%	52.8%	48.8%	5.27	5.62	5.44

ダストからの常温抽出液での減少率の平均値は、純水及び煮沸抽出液で洗浄した場合を大きく上回り、かつ各試験毎の減少率の値のばらつきも小さかった。不織布によるろ過以外の精製は行っていないが、穏やかに時間をかけて抽出したことで、品質が安定し、かつ煮沸抽出時よりも抽出物質の濃度が高いと推定されたため、トリメチルアミンの減少率が大きくなり、各試験毎のばらつきも小さくなったと考える。

常温での抽出操作について、例えば浸漬方法の見直しによる抽出物質の高濃度化や、抽出液のフィルターろ過による懸濁物質の除去などの精製方法の改良を行えば、更なるトリメチルアミン減少率の向上につながると考える。

5.2 試験装置、試験手順

樹脂付着臭に対する消臭効果の試験方法は定められていないことから、今回、新たに試験装置及び試験手順を作成し、試験を重ねて改善を図ったが、初期濃度のばらつきが大きかった。

平衡状態になるための静置時間を 3.5 時間としたが、なお臭気の拡散には不十分だった可能性や、樹脂製クーラーボックスに見立てた PP 容器の大きさが 250 mL では小さく各試験毎の大きなばらつきにつながった可能性も考えられる。

独自の試験装置及び試験手順のため、他に類似データがないことから、試験事例を積み重ねて、より堅ろう性の高い試験方法となるよう改良が必要と考える。

5.3 人の臭気感知可能濃度を踏まえた検討、実際の魚臭レベルの把握

トリメチルアミンを人が感知できる濃度(以下「閾値濃度」という)は 3.2×10^{-5} ppm⁸⁾、敷地境界線における規制基準の範囲は、0.005 ~ 0.07 ppm⁹⁾ である。今回、トリメチルアミンの濃度測定を市販の気体検知管で行ったが、その測定下限濃度は 0.25 ppm で¹⁰⁾、これらと比較してかなり高濃度である。

実際に木材抽出液を利用して事業化を視野に

入れていく場合、閾値濃度に近い試験も必要と考える。

なお、海釣りのクーラーボックスや鮮魚店等の魚箱の魚臭の実濃度について、実際は気体検知管で測定可能な濃度である場合も考えられ、実情を把握しておく必要がある。

5.4 消臭原理及び繊維等に対する消臭性加工への利用の検討

木材抽出液で PP 容器内を洗浄した場合、純水の場合よりもトリメチルアミンの減少率が高かったが、その消臭原理は不明である。

これが明らかになれば、木材抽出液中の消臭に係る有効な物質を効率的に得るための抽出方法の見直しや、繊維等に対する消臭性加工を行う際の加工方法の検討に役立てることができる。

また、今回は針葉樹(スギ・ヒノキの混合物)からの抽出材料を使用して試験を実施したことから、樹種毎の消臭効果が不明である。樹種毎の試験は、消臭に係る有効な樹種を明らかにできる可能性があること及び消臭原理の研究を進める上でも必要と考える。

5.5 その他

木材抽出液は、抽出材料の種類や抽出物質の濃度にもよるが、薄茶色から黒色を呈している。木材抽出液を繊維等の加工に利用する場合、製品への着色の影響を考慮する必要がある。また、木材からの抽出物質には抗菌性を持つものが知られており¹¹⁾、消臭性加工だけでなく抗菌性など消臭性以外の機能を併せた製品開発を視野に入れておくと良いと考える。

6 まとめ

木材抽出液の樹脂付着臭に対する消臭効果を検討し、次のことが分かった。

(1) 樹脂付着臭の魚の臭気として用いたトリメチルアミンの減少率は、ダストからの常温抽出液で洗浄した場合、純水及び煮沸抽出液で洗浄した

場合よりも大きく上回り、かつ各試験毎のばらつきも小さかった。抽出液の高濃度化及び精製方法の改良を行えば、更なるトリメチルアミン減少率の向上につながると考えられる。

- (2) 樹脂付着臭に対する消臭効果を試験するため試験装置及び試験手順を作成したが、初期濃度のばらつきが大きかったことから、より堅ろう性の高い試験方法への改良が必要と考えられる。
- (3) 気体検知管による測定下限は高濃度であることから、閾値濃度に近い試験も必要と考えられる。また、海釣りのクーラーボックスや鮮魚店等の魚箱の魚臭の実情把握が必要と考える。
- (4) 今後、木材抽出液による消臭原理の解明、樹種毎の試験の実施が必要と考える。

謝辞

本研究を行うにあたり、木材利用の染色作業及び染色後の廃液による消臭効果について多くの情報を御提供いただきました、(株)大江の大江康夫代表取締役様、抽出材料の提供及びチップ製造工程について御教示いただきました(株)丹後グリーンバイオ様に心より感謝いたします。

参考文献

- 1) ルアーマガジンソルト 2023 年 5 月号,内外出版社
- 2) 岩橋尊嗣,一ノ瀬昇,棚村壽三;トコトンやさしい消臭・脱臭の本,初版,日刊工業新聞社(2021),pp.54-55
- 3) SEK マーク繊維製品認証基準(最新改訂 2024.10.1), 繊維評価技術協議会
- 4) タバコ臭気に対する消臭性能評価統一試験方法ガイドライン, 日本化学繊維協会
- 5) JEM1467 家庭用空気清浄機 付属書 B 脱臭性能試験, 日本電機工業会
- 6) 一般消費者用芳香・消臭・脱臭剤の自主基準効力試験方法, 芳香消臭脱臭剤協議会
- 7) 太田静行;魚の生臭さとその抑臭,油化学, Vol.29, No.7(1980),pp.469-488

- 8) 永田好男,竹内教文;三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果,日本環境衛生センター所報, No.17(1990), pp. 77-89
- 9) 環境庁;環大特第 31 号,悪臭防止法の施行について(昭和 47 年 6 月 7 日)(1972)
- 10) 気体検知管No.180L((株)ガステック)取扱説明書
- 11) 奥田晴啓;木材抽出成分の抗菌性,奈良県森林技術センター研究報告,No.32(2003),pp.21-28