

繊維加工におけるフローインジェクション分析法の応用

前嶋義夫, 植田浩安, 針幸達也

静岡県浜松工業技術センター 〒431-2103 浜松市新都田1-3-3

Applications of Flow Injection Analysis in Textile Processing

Yoshio Maeshima, Hiroyasu Ueta, Tatsuya Harikou

Hamamatsu Industrial Research Institute of Shizuoka Prefecture,

Shinmiyakoda 1-3-3, Hamamatsu 431-2103, Japan

In the textile industry, the use of enzymes are being advanced as a mild and environmentally friendly process for cotton. Methods for rapid and simple monitoring of enzymatic activities are desirable for dyeing/finishing process control. In this paper, some attempts to determine enzymatic activity such as cellulase, pectinase, glucoseoxidase using flow injection analysis (FIA) are described.

Applications of FIA to monitor hydrogen peroxide and peroxy sulfate for desizing/scoring/bleaching process, indigo dyes and hydrosulfite for pad-airing dyeing process are also described.

1. はじめに

綿織物の染色仕上工程では糊抜から精練、漂白、シルケット、染色、樹脂加工にいたるまで様々な薬品が使用されている。これらの薬剤濃度は過去の加工実績と試験室の予備試験から温度、時間、濃度等の最適加工条件が設定される。近年、加工ロットが小さくなるいわゆる小ロット化が進み、連続加工装置においては処理液の濃度を頻繁に変更せざるを得なくなり、これに伴って自動薬剤濃度調整装置を導入する企業が増えた。しかし、この自動化は糊抜、精練、漂白、シルケットまでの工程での利用がほとんどで、染色や樹脂加工での濃度計測や濃度調整の自動化の実施例は少ない。これは、染料と繊維との反応が複雑であり、染液中の染料濃度の変化を計測するだけでは実際の染着濃度をコントロールできないといった難しさがあることや、樹脂加工では含まれる成分が多様なため指標と

する成分の特定が困難であったり、粘度が比較的高いために計測そのものが難しいことなどが要因である。

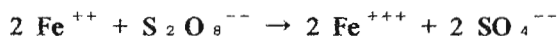
また、最近の特徴としてセルラーゼ、カタラーゼ、ラッカーゼ、ペクチナーゼなどの酵素を利用した繊維加工が、高付加価値加工や節水・省エネルギー・環境負荷低減の環境調和型加工技術として注目され、それぞれ実用化されるようになった。これらの酵素反応は当然ながら基質特異性があり、特にセルラーゼの場合は作用する綿織物の加工履歴によってその活性が大きく左右されることがあるため、安定した品質を維持するためには反応速度すなわち酵素活性をモニターすることが必要となる。

一方、フローインジェクション分析法(FIA)は迅速、簡便、自動化の容易さ、少試料・少試薬といった利点があり、繊維加工における薬剤濃度や繊維との反応特性、酵素活性などを自動計測するための恰好の

手段と考え、これまで試行錯誤を繰り返しながらその利用を試みてきた。現場での応用の他、実験室においてもマニュアル分析の自動化などに利用して研究の効率化を図ってきたが、ここではそのいくつかを失敗例も含めて紹介する。

2. 連続糊抜精練工程における酸化糊抜剤の自動計測^{1,2)}

織物のたて糸に使用されているでんぷん、PVAなどの糊剤を除去するために酸化糊抜剤として過硫酸塩が用いられており、この分析には過マンガン酸カリウム滴定法とよう素滴定法が知られている。連続糊抜精練装置のサチュレータ(浸漬飽和槽)液には、過マンガン酸カリウムに酸化されやすい物質が多く含まれるため過マンガン酸カリウム滴定法は適切ではなく、よう素滴定法が用いられる場合がある。しかしこの方法では反応の速度が非常に遅いこと、共存物質の影響を受けやすいことなどから負の誤差を生じやすく、正確な計測は困難で生産現場で工程管理上の悩みの種であった。そこで、FIAを応用したプロセスモニタを検討し、Fig. 1のような反応速度が比較的大きく、共存物質の影響が少ないと考えられた鉄(III)イオン-スルホサリチル酸発色法を応用したFIAシステムを構築した。すなわち、次のように鉄(II)イオンと過硫酸イオンを反応させ、生成した鉄(III)イオンと5-スルホサリチル酸との結合により生じた紫色錯体の吸光度を549nmで測定した。



試料液中には糸状、繊維状の固形物が多く含まれるため、これらの分離用に Fig. 2のようなサンプリング管(東亜電波工業株)を用いた前処理装置を試作した。サンプリングしない時には、(a)のようにサンプリ

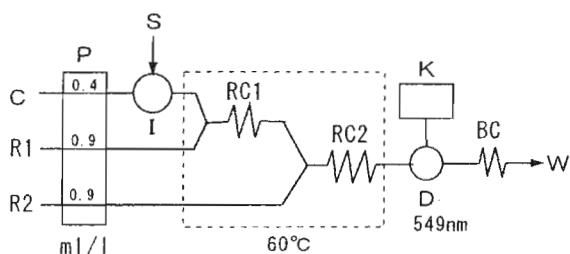
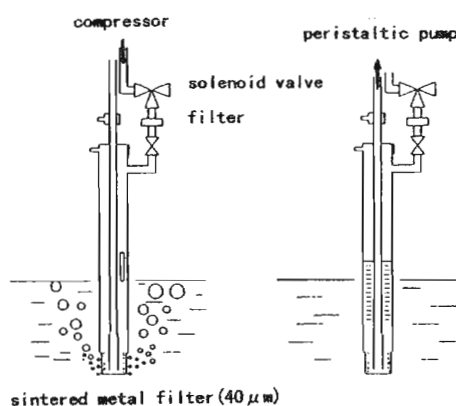


Fig. 1 FIA system for the determination of peroxysulfate in oxidation desizing agent
C : carrier (water), R1 : 0.5M sulfuric acid + 0.01M ammonium iron (II) sulfate, R2 : 2% sulfosalicylic acid (dihydrate), P : peristaltic pump, S : sample, I : injection valve (10 μ l), RC1 : reaction coil (0.5mm i.d. \times 1m), RC2 : reaction coil (0.5mm i.d. \times 6m), D : spectrophotometer (flow cell: 1mm path length, 13 μ l), K : recorder, BC : back pressure coil (0.5mm i.d. \times 1m), W : waste.



(a) sampling-off (b) sampling-on

Fig. 2 Sampling tube.

ング管に空気を送り、先端に取り付けた孔径 40 μ m の焼結金属フィルタに送気して目詰まりを防いだ。サンプリング時は空気を止め、中央の吸引管からサンプルをペリスタポンプで自動インジェクタのサンプルループ (10 μ l) に導入した。サンプルの吸引時間は、インジェクタの Load / Inject の切り替えに対応して、マイコンでコント

ロールさせた。試作した自動計測装置を用いたフィールドテストでは、連続糊抜精練装置のサチュレータから試料液をサンプリングし、3分毎に試料を注入した。サンプリング管の作動は発泡による影響を考慮して、通気（1分）、静止（75秒）、試料吸引（45秒）とした。結果をFig. 3に示す。標準試料には市販の酸化糊抜剤（洛東化成工業、ラクトーゼ LS）を用いて検量線を作成した。

4時間 20分の測定の間、ベースラインはやや上昇したものの、加工ロットに対応したピークの変化が得られ、測定の前後で作成した検量線の再現性も良く、信頼性の高いデータを得ることができた。また、6方バルブや配管の目詰まりも生じなかった。

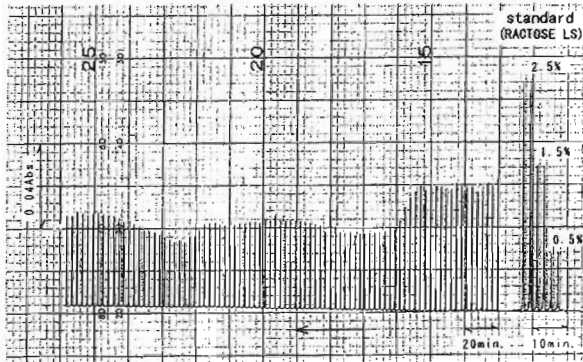


Fig. 3 Flow signals for oxidation desizing agent on the field test.

このように短時間のテストでは好結果が得られたが、次のことが課題として残った。

(1) サンプリング管の耐久性

試料液は加工時間の経過とともに織物から溶出したでんぷんやPVAによる汚れが増し、粘度も増してくることから長時間の連続計測に不安がある。前処理としてさらに分離装置の工夫が必要と考えられた。

(2) 水酸化ナトリウムの影響

酸化系糊抜剤は必ず数%の水酸化ナトリウムを共存させ、活性化させると同時に綿の精練効果も持たせている。本システムはアルカリによって影響を受けるため、この濃度も同時に計測して補正する必要があった。フィールドテストでは既にアルカリ濃度自動計測制御装置が稼働していたため、その数値を参考に検量線を作成した。

また、このシステムを完成させる前にはマニュアル分析法であるよう素滴定法の自動化を試みたが、結局失敗した。原因はテフロンチューブへのよう素の吸着で、予備試験の段階では分からずにいざフィールドテストという直前でデータの異常に気が付いた。初歩的なミスを見逃していたわけであるが、これもかなり長い時間試験して初めて教えられたことである。

3. ORP電極検出器/FIA法による漂白液の過酸化水素濃度測定法³⁾

過酸化水素漂白は綿の漂白剤として広く使われており、特に連続精練漂白工程では最も普及している方法である。使用濃度は30%過酸化水素水として0.5~4% (5~40g/l)の範囲である。濃度測定には過マンガン酸カリウム滴定法を応用した濃度制御装置が普及しているが、より安価で簡便な過酸化水素モニタの開発を目指して、Fe(III)-Fe(II)系電位緩衝液⁴⁾を用いたFig. 4のようなORP電極検出器/FIAシステムを組み立て、予備試験を行った後フィールドテストを行った。

連続精練漂白機のサチュレータから漂白液をサンプリングし、約4分毎に試料を注入した。漂白液は繊維質の固形分を多く含み、インジェクタやチューブの目詰まりを起こし易いため、サンプリングは一次系と二次系に分け、それぞれに石英ウールのフィルタを設けた。混合コイルとフローセル

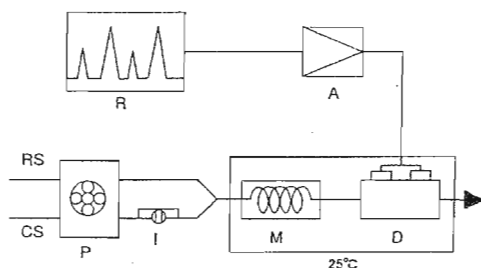


Fig. 4 FIA system for the determination of hydrogen peroxide in bleaching solution
 RS: redox potential buffers (0.02MFe(III)-0.02MFe(II)/1.2MH₂SO₄, 0.9ml/min.), CS: carrier (water, 0.9ml/min), P: peristaltic pump, I: sample injector (5 μl), M: mixing coil (0.5mm i.d.× 7m), D: ORP electrode detector (DKK, FLC-11), A: ion meter, R: recorder.

は 25 °C の恒温水槽に浸漬し、標準液は 30 % 過酸化水素水を 0.5 %、1.0 %、2.0 % に調整して 1 時間毎に注入し、感度特性の変化をチェックした。測定結果を Fig. 5 に示す。7 時間の測定の間ベース電位は安定し、標準液に対する再現性も良く、信頼性の高いデータを得ることができた。この間、1 ロットの平均加工時間は 40 分で、サチュレータ前後のマングル絞り率の差に相当する量の漂白液が布に付与されて持ち出されるため、作業者はサチュレータの液面の高さを監視しながら漂白液を常時補充しており、測定データと加工内容を検討して有益な知見を得ることができた。

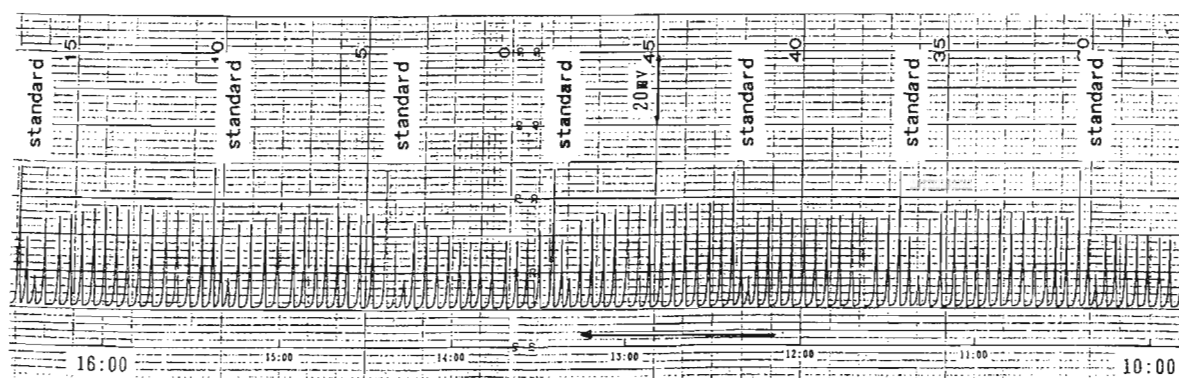


Fig. 5 Flow signals for hydrogen peroxide on the field test.

4. インジゴ染色における染料と還元剤濃度の同時計測^{3,6)}

インジゴのパッドエアリング染色では、色の再現性をよくするためには還元浴中の染料、還元剤の濃度管理が必要となる。染料濃度については高濃度であること、セルの汚染がはげしいことなどから、光学的な手法で測定するには困難な場合が多い。FIA は間欠注入であり常時キャリアとして洗浄液を流すことができるため、セル汚染が生じにくいことに注目し、インジゴ染料

と還元剤 (ハイドロサルファイト) 濃度の二成分同時測定を試みた。これには Fig. 6 のようなヘキサシアノ鉄(III)酸-ヘキサシアノ鉄(II)酸系電位緩衝液を用いた FIA システムを構築した。注入された試料中のハイドロサルファイトは、電位緩衝液の成分と混合コイル内で反応し、電位緩衝液の濃度比を変化させ、この組成変化を下流の ORP 電極検出器で電位変化として検知した。またインジゴ染料は、電位緩衝液より酸化されてイサチンを生成し、これによる

480nm の吸光度変化を分光光度計により測定した。ORP 検出器の電位差変化にはハイドロサルファイトと染料の濃度変化がそれぞれ含まれるため、検出された電位差から先に計測した染料濃度に対応した電位差を差し引いてハイドロサルファイト濃度を求めた。これらのためにパソコンを用い、算出した二成分濃度をプリンタに出力させた。

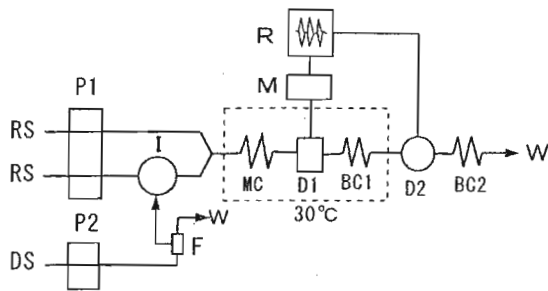


Fig. 6 FIA system for simultaneous determination of dyes and hydrosulfite in indigo dye bath

RS : redox potential buffers (0.005M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -0.005M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ /0.6M NaOH), 0.9ml/min.), DS : indigo dye bath solution (10ml/min.), P1, P2 : peristaltic pump, I : sample injector (10 μ l), D1 : ORP electrode detector (DKK, FLC-11), M : ion meter, R : recorder, D2 : spectrophotometer (3mm path length, 480nm), MC : mixing coil (0.5mm i.d. \times 4m), BC1 : back pressure coil (0.5mm i.d. \times 2m), BC2 : back pressure coil (0.5mm i.d. \times 1m), W : waste.

染色試験はゆかた用の晒生地 2 反 (0.9Kg、40cm \times 25m) を用い、染浴は容量 15 リットルの 1 槽とし、Mitsui Vat Blue BN (三井 BASF 染料株) の 5 g/l の還元液を調製した。晒生地の両端を結反し、2.5m/分の速度で浸漬・絞り・空気酸化を 5 回繰り返した。染浴の温度は 25 $^{\circ}\text{C}$ ~ 30 $^{\circ}\text{C}$ に調整した。染料濃度がほぼ一定となるように、染料 30g/l を含む濃厚還元液をポンプ

で追加し、ハイドロサルファイトは粉末を直接染浴に加えた。

染料濃度 5g/l、ハイドロサルファイト濃度 4g/l でスタートし、濃厚還元液の連続追加により染料濃度はスタート時に比べやや高めに維持され、計測値は 4.7 ~ 5.4 g/l であった。ハイドロサルファイトは消耗が早く、スタート時の濃度に比べ減少し、1.5 ~ 2.5 g/l の範囲で推移した。この範囲で染料は安定した還元色を示し、計測システムの基本的な性能を確認することができた。

しかし、本システムの耐久性、信頼性では次のような点が課題となった。

(1) 染料の酸化微粒子によるバルブの破損

インジゴ染浴には染料の酸化微粒子が含まれ、フィルターを通過して六方バルブから注入される。このため 200 時間程度の計測でバルブの樹脂製ロータが傷つくことがあり、試料注入には六方バルブ法でなく、機械的な摩擦が生じないハイドロダイナミック注入法⁷⁾が適していると考えられた。

(2) ORP 検出器の校正の困難さ

ハイドロサルファイト濃度は、ORP と吸光度の 2 つの検出器からのデータを演算して求めた。ORP 検出器の感度は光学検出器に比べて若干不安定なために、標準液による定時校正が不可欠であるが、安定した還元剤の標準液を用意するのは困難であった。このため、ハイドロサルファイトの定量値の信頼性に欠ける場合があった。

(3) 光学検出器のみによる同時定量の可能性

インジゴが酸化されて生成するイサチンは 480nm における吸収から検出でき、この吸収はハイドロサルファイトに影響されない。また 438nm の吸光度の変化は電位緩衝液成分のヘキサシアノ鉄 (III) 酸イオンの減少によって生じ、染料濃度とハイド

ロサルファイトそれぞれに比例することが分かった。従ってこれら 480nm と 438nm での吸光度をマルチチャンネル型分光検出器などで検出することにより、2成分同時計測の可能性があると期待される。

5. セルラーゼ活性の簡易測定²⁸⁾

セルロース系織物の外観、風合いを改良する目的で、セルロース分解酵素セルラーゼが利用されている。繊維の種類や形態、加工履歴によってセルラーゼの活性は一樣ではなく、酵素による加水分解反応の進行を把握することは、強度低下を抑えて外観、風合いなどを目標に合わせるために重要である。

Trichoderma Viride 由来のセルラーゼは、β-グルコシダーゼを含めて多くのセルラーゼ成分から構成されており、これらの総合作用によってセルロースはセロビオースとグルコースに分解することが知られている⁹⁾。セロビオースとグルコースは還元糖として定量することができるため、鉄試薬 (ferricyanide) 法を応用した Fig. 7 に示す簡便なセルラーゼ活性自動計測システムを構築し、その実用性について検討した。試薬には 0.01M ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム溶液を用い、アルカリ存在下で還元糖によって消費される $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 濃度を、420nm における吸光度の変化から検出し、グルコースとして表わした。

本システムはグルコース濃度が 0.2 ~ 5.0 g/l の実用的な範囲で検量線は良好な直線性を示し、脱脂綿を標準基質とした酵素活性の自動測定が可能であった。様々な加工履歴を持つ綿、麻、ポリノジック、テンセル織物について計測した減量率は、生成するセロビオースの存在により加工前後の重量差から算出した実測値に比べやや低くなったが、計測値を 1.11 倍することでよ

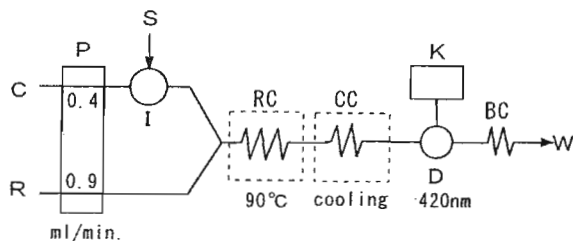


Fig. 7 FIA system for the determination of cellulase activity

C : carrier (water), R : 0.01M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 0.25M NaOH, S : sample, P : peristaltic pump, I : sample injector (10 μ l), K : recorder, D : spectrophotometer (1mm path length), RC : reaction coil (0.5mm i.d. \times 4m), CC : cooling coil (0.5mm i.d. \times 2m), BC : back pressure coil (0.5mm i.d. \times 1m), W : waste.

り実測値に近い値が得られた。さらに、サンプリング系を含めた自動測定装置を組み立て、アルカリ処理の影響や染料の種類と濃度及びフィックス剤の影響について、ラボテストと液流染色機によるフィールドテストでそれぞれ加水分解速度と減量率を測定した。フローシグナルの例を Fig. 8 に示す。

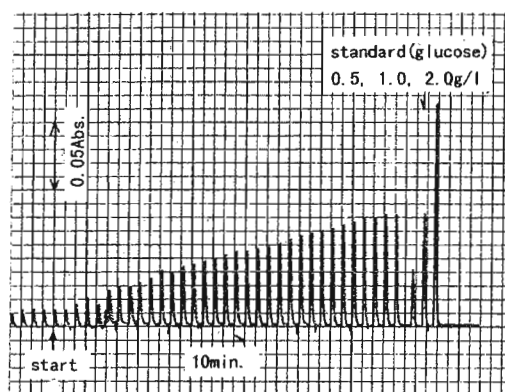


Fig. 8 Flow signals for cellulase activity on ramie (jet dyeing machine).

漂白あるいはシルケット加工後の織物については、実機ではラボに比べて数倍の速度で加水分解されるが、染色により染着濃

度が増すほど、即ち染料と繊維の結合領域が増えるほど、セルラーゼの“セルロース”としての認識領域が小さくなって酵素の作用を受け難くなり、この不活性化したセルロースに対しては、ラボテストとほぼ同じ分解速度で液流染色機でも起こることを実証した。また、フィックスの影響については、ポリノジックとテンセルがカチオン成分に対して綿や麻よりも強い親和性を持ったために、酵素の作用を受け難くなることが明らかになった。

本システムは加熱・冷却が必要なためや複雑になるが、再現性が良く柔軟性があるため再構築しやすいことから汎用性があり、織物上の残留でんぷんの簡易定量にも利用している¹⁰⁾。

6. 綿の酵素精練における酵素活性の簡易測定¹¹⁾

綿の酵素精練（バイオ精練）とは、原綿に 0.5 ~ 1% ほど含まれるペクチンを、ペクチナーゼを用いて中温、中性付近で 30 分間程度処理して除去するもので、従来の水酸化ナトリウムを用いたアルカリ精練に代わるエコ・フレンドリーな精練法として日本が世界に先駆けて実用化した技術である。この酵素活性の測定には、繊維上の綿ペクチンをルテニウムレッドで呈色させた後測色して評価する方法が使われているが、より簡便で反応速度をモニターできる方法として、Fig.9 のような FIA システムを用いた。ここでは酵素反応液の 235nm における吸光度を測定した。これはペクチンの加水分解生成物であるガラクトuron酸等の C=O 基に起因する吸収である¹²⁾。得られたフローシグナルを Fig.10 に示す。30 分間で反応は完了し、反応開始前と 30 分後の吸光度の差をルテニウムレッド呈色法で表した繊維のペクチン除去性と比較して

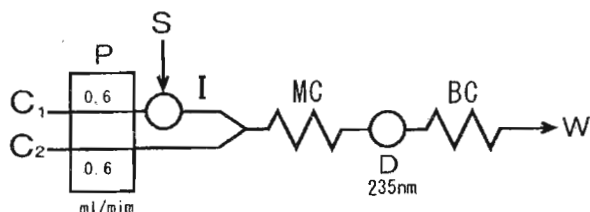


Fig. 9 FIA system for the determination of pectinase activity

C1,C2:carrier(water), P:peristaltic pump, I:injector(100 μ l), MC:mixing coil(0.5mm i.d. \times 2m), D:spectrophotometer(10mm path length), BC:back pressure coil(0.5mm i.d. \times 1m), W:waste.

良い相関が得られ、本システムの妥当性が示された。ここではバッチ法における綿ペクチンの加水分解速度をモニターしたわけであるが、連続精練法においてはサチュレータ酵素溶液の酵素活性をコントロールする必要があり、このためにはストップフロー法を応用したモニタリングの開発を考えている。

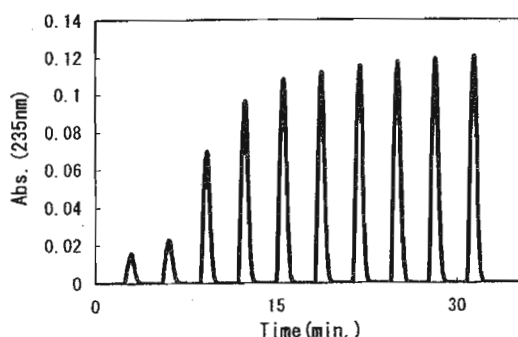


Fig.10 Flow signals for pectinase activity on cotton fabrics.

一方、綿の精練効果としてはペクチン以外の油脂やたんぱく質、多糖類などを含めた天然不純物の総合的な除去性で評価する方法も工夫し、繊維を 0.6% 水酸化ナトリウム水溶液で熱水抽出した後、Fig.9 の FIA システムを利用して 460nm における吸収

を計測して評価した。この吸収にはほとんどの天然不純物が関わっていると考えられ、酵素精練の総合的な精練効果をアルカリ精練と比較する場合や、精練効果をさらに向上させる手法を検討する際に評価手段として利用している。

7. 綿の酵素漂白における過酸化水素のモニタリング^{13,14)}

綿織物の酵素漂白では、ペルオキシダーゼやラッカーゼのような酸化還元酵素を使って直接的に色素を分解する試みは現在のところ成功しておらず、グルコースを基質としてグルコースオキシダーゼにより過酸化水素を発生させ、これを pH 7 付近で活性化させて漂白する方法が試みられている¹⁵⁾。この方法では発生する過酸化水素の濃度測定が重要なポイントになり、グルコースのような還元物質の影響を受け難いチタン(IV) - ポルフィリン錯体 (Ti-TPyP) 試薬を用いた方法¹⁶⁾を参考に、高濃度まで計測可能な Fig.11 に示す FIA システムを構築した。

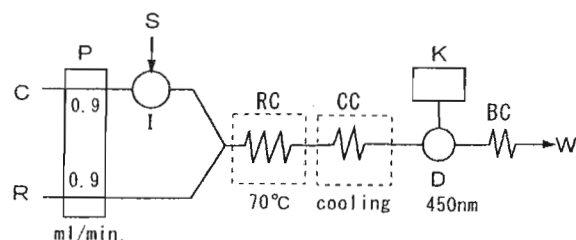


Fig.11 FIA system for the determination of hydrogen peroxide in enzymatic bleaching
C : carrier (water), R : Ti-TPyP reagent (15 μ M in 0.5M perchloric acid), S : sample, P : peristaltic pump, I : sample injector (10 μ l), K : recorder, D : spectrophotometer (10mm path length), RC : reaction coil (0.5mm i.d. \times 1m), CC : cooling coil (0.5mm i.d. \times 1m), BC : back pressure coil (0.5mm i.d. \times 1m), W : waste.

測定範囲は過酸化水素として 60 ~ 1200 mg/l で、グルコースなどの共存物質の影響は少なく、回収実験の結果も良好であった。本法はもともと微量の過酸化水素を定量するために開発された FIA システムであるが、綿の漂白でははるかに高濃度領域を対象としたため、反応温度やコイル長、過塩素酸濃度などを最適化して用いた。このような応用面での柔軟性が、FIA を利用している技術者として嬉しく感ずることである。酵素漂白の実験では、酵素精練した綿織物を用いて、でんぷんを加えてグルコアミラーゼで糖化した後、グルコースオキシダーゼを添加して過酸化水素を発生させ、この濃度をモニターした。過酸化水素 (600mg/l) で漂白した織物は、従来のアルカリ漂白に比べて黄味はやや残るものの、白度は同じ値となり、柔軟でふくらみ感のある風合いが得られている。

8. FIA / パルスインジェクション法による繊維反応特性の検討^{17, 18, 19, 20)}

FIA 装置にグルタルアルデヒド活性化担体を充填したテフロンカラムを組み込み、血清アルブミン溶液を一定量ずつ注入してカラムから流出するタンパク質を検出し、血清アルブミンの結合過程を解析した先駆的な研究²¹⁾があり、この方法を繊維の反応特性の検討に応用した。FIA では、試料溶液は常にパルス状に流れの中にインジェクションされるわけであるが、ここではカラム充填物質との吸着・脱離などの反応特性に注目するというので FIA / パルスインジェクションの名称を用いた。

当初、テフロンカラム (2mm i.d. \times 10cm) に酵素 (グルコースオキシダーゼ) 固定化繊維の細片を充填し、グルコース溶液を注入し発生する過酸化水素を測定して固定化酵素の活性測定を試みたが、流れが均一に

繊維と接触せずいわゆる‘むら染め’状態になった。温度による活性の変化などの相対的な比較は可能であったが、定量的な評価はできなかった。これは、試料を糸の状態にしてカラムに充填することで解決し、システムの信頼性を高めることができた。

Fig.12 には、テフロンカラム(1mm i.d.×5cm)に 20 番手の漂白綿糸を充填し、酸性染料 (Acid Blue 182、1 g/l) 溶液を 50 μ l 注入したときのフローシグナルを示す。未処理綿糸は 1 回の注入でほぼ飽和域に達し、染料の吸着がほとんどないことを示したが、第 4 級アンモニウム塩で活性化したカチオン化綿は、初期には染料がほとんど吸着され、徐々に染料流出量が大きくなりやがて染着座席が飽和していく様子が確認された。カラムの長さを 5cm から 20cm まで変化させても、ピーク面積から計算した繊維 1 g あたりの吸着量は同じ値が得られた。イオン結合反応のように反応速度が大きい場合、物質と繊維との反応特性を調べるには、この方法が有効に使えるものと考えている。

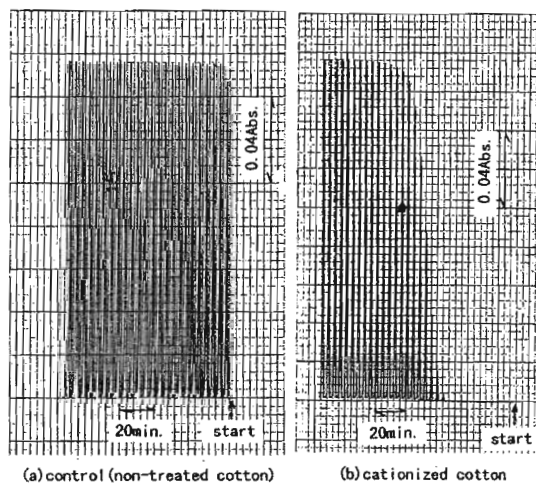


Fig.12 Typical flow signals for adsorption of acid dyes to cotton by FIA/pulseinjection technique .

繊維との反応特性を解析する対象物質としてはまず 4 種類の茶カテキンを選び、この中で茶葉中に最も多く含まれ、且つ優れた機能を持つエピガロカテキンガレート (EGCg) を中心に、第 4 アンモニウム塩で活性化した綿糸やポリウレタン糸との反応特性を調べた。システムは Fig.13 のように構成し、反応せずに流出する EGCg を 275nm の吸光度で検出した。

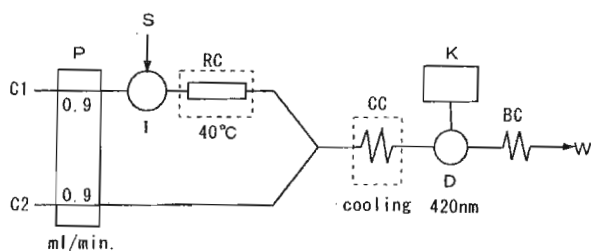


Fig.13 FIA/pulseinjection system for the determination of tea-catechin reactivity to cotton yarn

C1,C2 : carrier (water or buffer), S : EGCg (0.1g/l), P : peristaltic pump, I : injector (50 μ l), K : recorder, D : spectrophotometer (10mm path length), RC : fibers reactor column (1.5mm i.d.×5cm), CC : cooling coil (0.5mm i.d.×2m), BC : back pressure coil (0.5mm i.d.×2m), W : waste.

フローシグナルはピーク面積で表わし、pH、温度、濃度などと吸着量及び脱離量の関係を測定した。これら反応特性を調べるとともに最適加工条件を設定して加工試験を行い、茶カテキン吸着繊維の抗菌性の機能発現を確認した。EGCg などの精製カテキンは貴重で高価なことから、少量の試薬量で試験できる F I A / パルスインジェクション法はまさに最適な装置であるといえる。さらに、ここで得られた知見は茶カテキン染め繊維製品の商品化に大いに役立っている。

9. 繊維の抗酸化能の測定^{22,23)}

茶抽出物に含まれるカテキンなどのポリフェノール類は活性酸素を消去する抗酸化性を持っており、これを付与した繊維にもこの機能は保持されると期待される。そこで、ジフェニルピクリルヒドラジル(DPPH)のラジカル消去能を抗酸化性の指標として、Fig.14のような簡単なシステムにより茶カテキン付与繊維の抗酸化能を測定した。ここでは溶媒にエタノールを使用したためタイゴンチューブは耐久性に問題があり、プランジャーポンプを用いた。

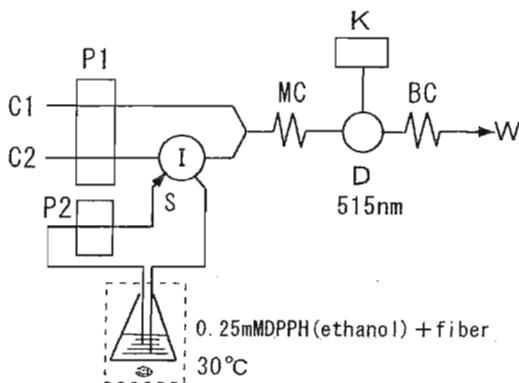


Fig.14 FIA system for the determination of DPPH radical scavenging ability on fibers
C1,C2 : carrier (ethanol), S : 0.25mM DPPH (in ethanol), P1 : double-plunger pump, P2 : plunger pump, I : injector (50 μ l), K : recorder, D : spectrophotometer (10mm path length), MC : mixing coil (0.5mm i.d. \times 2m), BC : back pressure coil (0.5mm i.d. \times 2m), W : waste.

反応温度を一定に保ちながら、30分間でDPPHの紫色(515nm)の吸光度がおおよそ1/2になるように繊維の量、DPPH液量を調節してDPPH還元量を測定した。これを当量のアスコルビン酸で表わし、繊維試料1g当たりの抗酸化能として評価した。緑茶カテキン、紅茶カテキンさらに精製カテキンの製造で排出される非カテキン分などを繊維に付与した試料の抗酸化能の比較

や、洗濯耐久性を調べるために利用しており、興味ある結果が得られている。

10. おわりに

我々は繊維加工を中心に企業の相談に応じたり、新しい加工技術や繊維素材開発に関する研究をしており、優れた特徴を持つFIAを‘便利な道具’としてこれらの業務に活かそうとしてきた。熟練を要さず、初心者でも簡単に扱うことができることが最も重宝している点であり、‘ものづくり’での重要な裏方の役割を果たしてくれていると考えている。

ここで紹介したものは初歩的な事例が多く、中には適切でない例もあるかもしれないが、‘こんなことにも使えるのか’とFIAに関心を持っていただき、仲間が増えるきっかけになれば幸いである。

最後に、本稿をまとめるにあたり、多くのご指導をいただいた静岡県沼津工業技術センターの乾 拓雄研究技監、八戸高専物質工学科の浅野泰一教授、九州大学工学部の今任稔彦教授、山梨大学工学部の木羽信敏教授に深く感謝いたします。

文献

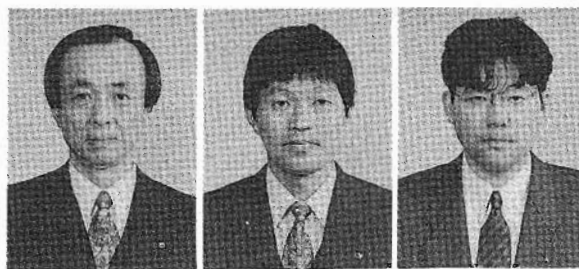
- 1) 植田浩安, 前嶋義夫, 石原彰浩, 大石光一 : 浜松工業技術センター研究報告, 5, 27(1995).
- 2) 植田浩安, 前嶋義夫, 石原彰浩, 大石光一 : 第27回フローインジェクション分析講演会講演要旨集, p.8(1996).
- 3) 前嶋義夫, 乾 拓雄, 坂井亜紀, 辺見彰秀, 伊東 哲, 浅野泰一, 今任稔彦 : *J. Flow Injection Anal.*, 9, 187(1992).
- 4) 大浦博樹, 今任稔彦, 山崎澄雄, 石橋信彦 : *J. Flow Injection Anal.*, 8, 2(1991).
- 5) 前嶋義夫, 乾 拓雄, 石原彰浩, 木野浩成 : 浜松工業技術センター研究報告, 4,

- 1 (1994).
- 6) 前嶋義夫, 植田浩安, 石原彰浩, 大石光一: 浜松工業技術センター研究報告, 5, 137 (1995).
- 7) 黒田六郎, 小熊幸一, 中村 洋: “フローインジェクション分析法”, p.22 (1990), (共立出版).
- 8) 植田浩安, 前嶋義夫, 石原彰浩, 大石光一: 浜松工業技術センター研究報告, 6, 37 (1996).
- 9) 岡田巖太郎: 澱粉科学, 35, 253 (1988).
- 10) 木野浩成, 針幸達也, 前嶋義夫: 浜松工業技術センター研究報告, 9, 53 (1999).
- 11) 針幸達也, 田端孝光, 前嶋義夫, 小畑徹: 第36回フローインジェクション分析講演会講演要旨集, p.42 (1999).
- 12) Hiroyuki Tanabe, Yoshinari Kobayashi, Yuhsi Matuo, Nozomu Nishi and Fumio Wada: *Agric. Biol. Chem.*, 48, 2113 (1984).
- 13) 石原彰浩, 前嶋義夫, 植田浩安, 大石光一: 繊維学会予稿集, F-79 (1997).
- 14) 植田浩安, 前嶋義夫, 石原彰浩, 大石光一: 第36回フローインジェクション分析講演会講演要旨集, p.40 (1999).
- 15) 前嶋義夫: 染色工業, 48, 58 (2000).
- 16) 松原チヨ, 中道典宏, 河本直樹, 高村喜代子: 分析化学, 42, 363 (1993).
- 17) 植田浩安, 前嶋義夫, 石原彰浩, 大石光一: 浜松工業技術センター研究報告, 7, 109 (1997).
- 18) 長津義之, 前嶋義夫, 石原彰浩, 木野浩成: 浜松工業技術センター研究報告, 8, 95 (1998).
- 19) 長津義之, 前嶋義夫, 秋山久武, 原征彦, 南条文雄: 繊維学会予稿集, F-111 (1998).
- 20) 三浦 清, 前嶋義夫, 坂井千恵, 原征彦, 南条文雄, 大長正典, 岡田陽介: 第33回フローインジェクション分析講

演会講演要旨集, p.19 (1998).

- 21) H.Uketa, T.Ishii, M.Sawamura, H.Kusunose: *Anal.Sci.*, 9, 617 (1993).
- 22) 坂井千恵, 三浦 清, 前嶋義夫, 原征彦, 南条文雄, 深井克彦: 繊維学会予稿集, G-162 (1999).
- 23) 本間信行, 坂井千恵, 前嶋義夫: 平成12年度繊維学会年次大会予稿集.

(Received May 24, 2000)



前嶋義夫

植田浩安

針幸達也