

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K02380

研究課題名（和文）環境低負荷型の皮革の加工技術の開発

研究課題名（英文）Development of Low-environmental Load Processing Technologies for Leather

研究代表者

大江 猛（Ohe, Takeru）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主幹研究員

研究者番号：10416315

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：石油化学製品である合成皮革はマイクロプラスチックを生成することから環境負荷の高い材料として規制される可能性が高い。一方、天然皮革は、生分解性に優れる反面、耐熱性を向上する目的で有害なクロムを使用している。本研究では、フェントン反応によって得られる還元糖の酸化物と皮革との反応によって、皮革の着色とともにタンパク質間を架橋することによって皮革の耐熱性を改善できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた研究成果は、食経験のある還元糖を原料に利用しているため、羊毛、絹、皮革などのタンパク質由来の工業製品だけでなく、安全性が求められる食品、化粧品、医薬品などの多岐にわたる製品開発の基礎となる研究として学術的意義が高い。さらに、生体内でも同様の反応が起こっていることから、老化の原因の一つとされているAGEs（終末糖化産物）の生成メカニズムの解明に対して有益な情報を提供することも期待できる。

研究成果の概要（英文）：Synthetic leather, a petrochemical, is subject to regulation as an environmental hazard because it produces microplastics. Natural leather, on the other hand, is biodegradable, but it uses toxic chrome to enhance the heat resistance. In this study, we found that the reaction of oxides of reducing sugars obtained by the Fenton reaction with leather can not only enhance the coloration, but also improve the heat resistance by cross-linking between leather proteins.

研究分野：複合領域

キーワード：皮革 メイラード反応 鞣し効果 糖質 フェントン反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境保全の観点から、高分子材料の製造時における排水や排気に含まれる物質、使用時における可塑剤などの添加剤、さらに、廃棄時に生成する物質の毒性に関して EU などの先進国を中心に世界規模での規制が進められている。その中で、環境や人体への安全性、さらには、経済的なコストを満足できるポリエステルやポリエチレンに代表される高分子材料は、当時の判断基準で広く社会に受け入れてきた。しかしながら、難分解性の高分子材料は海洋中で微粒化するることによってマイクロプラスチックを生成し、新たな概念の汚染物質としてここ数年で国際的な問題として大きく取り上げられている。その解決方法として、自然界で分解可能な木材や綿に代表されるセルロース材料や、絹に代表されるシルク材料の利用に再び脚光を浴びている。しかしながら、同じ天然由来の高分子材料である皮革の有効利用に関する研究は殆ど報告されていない。牛や馬などの家畜や魚などの水産資源から廃棄物として大量に得られる皮革も、バイオマスの観点から有効利用すべき材料の一つであることは疑う余地はない。靴やランドセルなどの皮革製品の大部分はその利便性から軽量化が進んでおり、上記の難分解性のプラスチック材料を利用した合成皮革のシェアが拡大している。しかし、プラスチック製の包装容器と同様に、合成皮革もマイクロプラスチックの原因の一つとして使用できなくなる可能性が高い。一方、天然皮革の原料となる生皮は耐熱性が低く加工に適しておらず、さらに、微生物によって簡単に腐敗してしまう。現状として、皮革製品の大部分は有害なクロムなどの重金属イオンやホルムアルデヒドなどの化学薬品によるなめし処理が行われている。皮革製品を海洋や土壌に廃棄した場合、主原料であるタンパク質は分解される一方で、これらの有害物質が環境中に残留してしまう。また、我々の研究室では、食品の着色反応であるメイラード反応に着目しており、これまでに羊毛、絹、ナイロンなどのアミノ基を有する繊維材料を還元糖によって着色することの成功している¹⁾。特に、最近の研究では、図1に示すように反応性の高い還元糖の酸化物を利用することによって短時間で上記の材料を短時間で黒色に近い濃色に着色することを明らかにしている²⁾。また、メイラード反応では、着色と同時にたんぱく質材料に対して架橋反応が進行することが知られており、反応性の高い還元糖の酸化物を利用することによって、低温の加工条件においても皮革の架橋反応によるなめし効果の発現が期待できる。

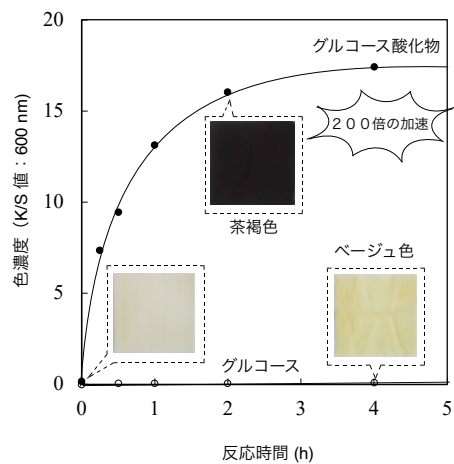


図1 グルコース酸化物による羊毛の濃色着色

2. 研究の目的

本研究の目的は、天然物から得られる安全性の高い糖質の酸化物を利用することによって、クロムなめし技術と同等の耐熱性と加工時間を両立できる新しい加工技術の開発することである。研究期間の前半の目標として、耐熱性を有するクロムなめし革を用いて、羊毛と同様の方法で着色実験を行い、得られた皮革の機械強度を評価することによって、糖質の酸化物によるなめし効果の有無を検証する。研究後半の目標としては、耐熱性の低い生皮と糖質の酸化物を反応させることによって、クロムフリーの耐熱性を有する皮革を開発する。

3. 研究の方法

研究を効果的に進める目的で、以前に研究を行った羊毛の反応条件を参考にしてクロムなめし革を低温で濃色に着色できる反応条件を検討する。その際に、濃色に着色させた皮革の機械強度を評価することによってたんぱく質間の架橋反応の有無を調べる。皮革の濃色化と機械強度の増加が一致しない場合には、機械強度が最も高くなる反応条件を再度検証する。最終的には、生皮のなめし効果を検証する必要があるが、生皮は腐敗しやすく、個体差や採取する部位で機械的な物性が大きく変わるため、モデル系として皮革の主成分であるゼラチンを利用して検証する。具体的には、ゼラチンと還元糖の酸化物を水溶液中で反応させ、ゲル化させたゼラチンの溶解温度を評価することによって、還元糖の酸化物による生皮のなめし効果を間接的に調べる。

4. 研究成果

(1) 還元糖の酸化物を利用したクロムなめし革の着色

はじめに、グルコースから得られるグルコース酸化物の混合物を利用して皮革の着色実験を行った(図2には反応前後の写真を示す)。グルコース酸化物との反応時間に対して皮革のおもて面(銀面)と裏面(スウェード面)のK/S値をプロットした結果を図3に示す。参考データとして、同条件のグルコースで着色した際の実験結果も併せて示す。グルコース酸化物で着色した場合、反応時間に併せて皮革の表と裏の両面でK/S値が大きく増加し、特に、裏面で大きなK/S値の増加が認められた。皮革のおもて面の表層はセラチンタンパクが、一方、裏面はコラーゲンタンパクが主要な構成タ

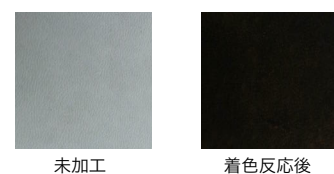


図2 グルコース酸化物で着色した皮革

ンパクとなっており、システイン由来の架橋構造の少ないコラーゲンタンパクで優先的に着色反応が進行したと予測できる。一方、グルコース単独で着色した場合、以前に報告した羊毛の着色と同様に²⁾、低温条件におけるK/S値の増加はほとんど認められなかった。図4には、反応時間に対してグルコース酸化物およびグルコースで着色した皮革の引張強度をプロットした結果を示す。グルコース酸化物で着色した皮革の引張強度は、反応時間とともに大きく低下し4時間の反応時間で約40%の引張強度の低下が認められた。目視での皮革の収縮や溶解は認められなかったが、グルコース酸化物を生成する際に副生した塩酸によって構成タンパクの酸加水分解が進行したと考えられる。一方、グルコース単独で反応させた皮革の引張強度は、反応溶液が中性にもかかわらず僅かに低下する結果を示した。40°Cの低温条件においても、長時間の加熱による熱変性によって引張強度が低下したと予測される。

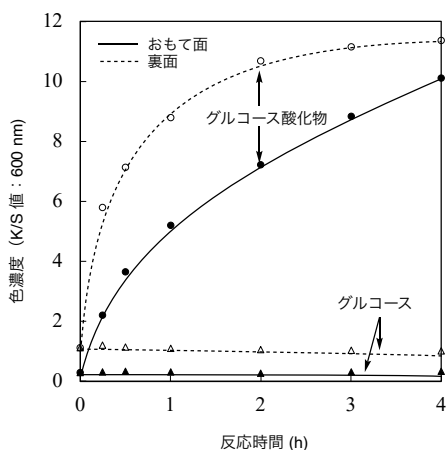


図3 グルコース酸化物で着色した皮革の色濃度

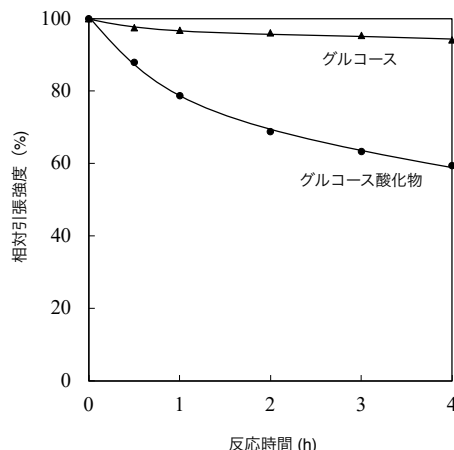


図4 グルコース酸化物で着色した皮革の機械強度

また、グルコース (Glc) 以外の還元糖の酸化物を用いて着色実験を行った結果を図5にまとめる。ここでは、グルコースを含めた四種類の六炭糖と三種類の五炭糖の還元糖を着色原料に利用した。被着色剤として羊毛を用いた以前の報告と同様に²⁾、五炭糖よりも六炭糖の酸化物で効果的に皮革を着色することができた。次に、糖水酸基の立体配置の影響について検討したところ、先程の報告とは異なり、マンノース酸化物 (Man) を着色剤に用いた場合、皮革のK/S値が大きく低下した。この原因は现阶段では不明であるが、羊毛を着色した際の反応温度は95°C以上であることから、低温条件と高温条件では反応における色素形成のメカニズムが異なる可能性を示している。特に、検討した還元糖の中では、グルコース酸化物で着色した皮革において最も高いK/S値を示した。

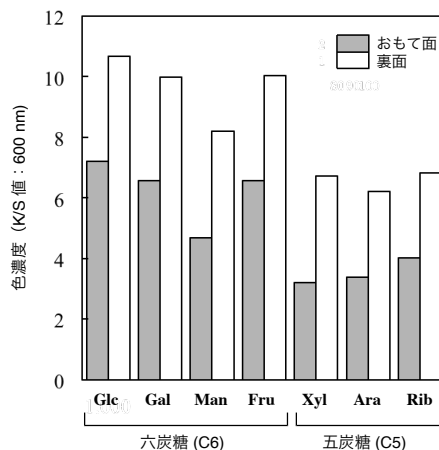


図5 各種還元糖の酸化物による皮革の着色

(2) クロムなめし革の濃色化と機械強度低下の抑制

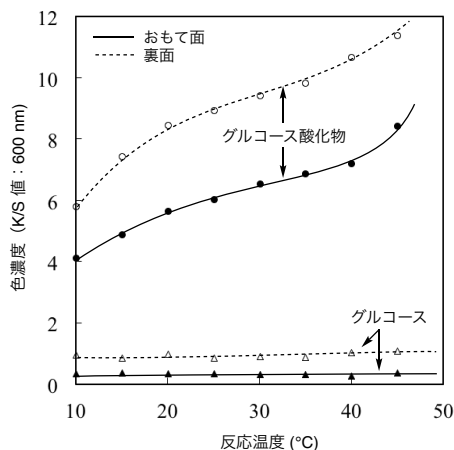


図6 反応温度における皮革の着色濃度への影響

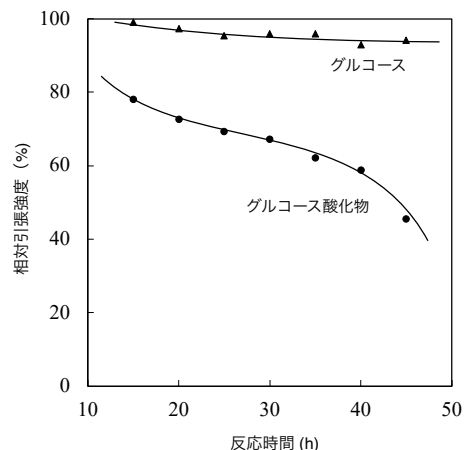


図7 反応温度における皮革の機械強度への影響

皮革とグルコース酸化物との反応における反応温度の影響について調べた結果を図6に示す。上記で検討した反応温度より高温条件である45℃で反応を行った場合、おもて面において皮革のK/S値の急激な増加が認められ、さらに50℃以上の高温条件では大きな熱収縮によって皮革のおもて面が黒色に変化した。このK/S値の急激な増加は、裏面のスウェード部分の主成分であるコラーゲンが加熱によって溶解し、おもて面のケラチン表皮が急激に収縮を起こした事が原因となることを容易に理解できる。ただし、スウェード部分の溶解温度は以前に報告した皮革の溶解温度よりも低く³⁾、フェントン反応によって副生する酸の影響が大きいと思われる。一方、40℃以下の低温条件では、反応温度の低下とともに両面のK/S値が徐々に減少し、一般的な化学反応と同様に、皮革に対するグルコース酸化物の反応性を低下させる傾向を示した。興味深いことに、10℃の低温条件においても皮革に対する十分な着色効果が得られたことから、常温付近での着色条件が求められる毛髪、皮膚、爪などの生体材料、さらに、ゼリーやプリンなどの非加熱食品に対する着色剤としての応用にも期待できる。同様に、着色後の機械強度について調べたところ、先程の高温条件における熱収縮から予測される通り、反応温度の増加に伴って機械強度が低下する結果が確認できた(図7)。低温加熱においても機械強度の低下が認められることから、実際に皮革製品を着色する前に反応溶液中の酸を中和する必要がある。

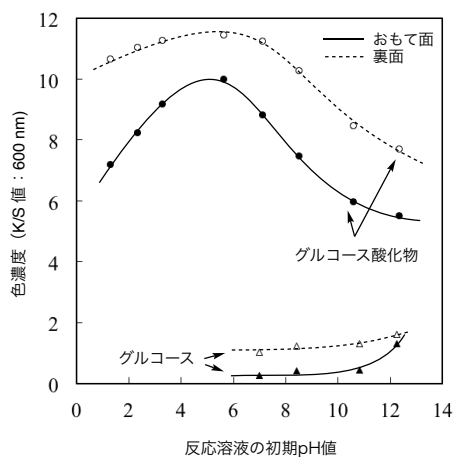


図8 溶液の pH における皮革の着色濃度への影響

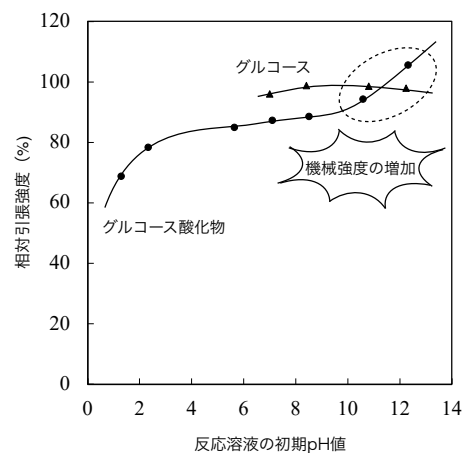


図9 溶液の pH における皮革の機械強度への影響

フェントン反応によって副生する酸の影響を調べる目的で、反応溶液の pH の影響についても詳細に調べた。反応溶液の pH 値に対して皮革の K/S 値をプロットした結果を図8に示す。皮革の着色濃度に関しては、強酸性の領域で K/S 値の最大値を示した羊毛を着色した以前の報告と異なり、弱酸性から中性の領域で皮革の両面で K/S 値が最大となった。この原因としては、構成するタンパク質の種類、反応溶液に対する被着色材の浴比、反応温度の違いが挙げられるが、現段階では明確な原因の特定には至っていない。一方、塩基性条件では、羊毛の着色時と同様の傾向で、pH 値の増加とともに皮革の K/S 値が低下した。グルコース酸化物の反応溶液は薄い褐色をしており、pH 調整に用いた水酸化ナトリウムの添加量に併せて溶液の濃色化が進み、pH 8 以上の塩基性条件では溶液の色が完全に黒色になった。おそらく、100℃以上の加熱を必要とする還元糖のカaramel化と同様に、反応性の高いグルコース酸化物においてもカaramel化反応と類似した反応が低温の水溶液中で進行し、メイラード反応に必要なグルコース酸化物の濃度が低下したと推測される。それぞれの pH 条件で着色した皮革の引張強度を測定した結果を図9に示す。酸性から中性までの pH 領域では、フェントン反応の副生成物である塩酸が中和され、その結果、皮革の機械強度の低下が抑制された。一方、塩基性条件では、過剰に添加した水酸化ナトリウムが溶液中に残留するため、pH 値が高いほど皮革の機械強度が低下すると予測できる。実際には、pH 8 においても引張強度の低下は認められず、pH 11 以上の強塩基性の条件では反対に引張強度の増加が認められた。予想外の結果ではあるが、塩基性条件でグルコース酸化物を利用することによって、皮革を構成するタンパク質に対して架橋効果、すなわち、皮革に対するなめし効果が発現する結果が得られた。また、グルコース単独の系は、アルカリによる皮革の収縮に伴うおもて面の K/S 値の増加を除いて、色濃度および機械強度に対する pH の影響は全く認められなかった。

(2)ゼラチンを利用した生皮のモデル系の利用

生皮のスウェード層のモデル化合物として牛皮由来のゼラチンを用いて、グルコース酸化物によるタンパク質間の架橋反応の有無について検証した。溶液の pH 値に対してゼラチンゲルの溶解温度をプロットした結果を図10に示す。グルコース酸化物を添加していないゼラチンでは、pH 3 以下の酸性条件や pH 11 以上の塩基性条件で溶解温度の低下が認められた(図の破線)。これは、pH の調整に添加した塩酸や水酸化ナトリウムによってゼラチンタンパクが加水分解を受けた結果であると容易に考察できる。一方、グルコース酸化物を反応させたゼラチンでは、酸性領域では、通常のゼラチンよりもゲル溶解温度が低いものの、pH 値の上昇と伴にゲル溶解温度

が上昇し、最終的に pH 12 以上の反応条件では 80°C に近いゲル溶解温度まで上昇した (図の実線)。ここで得られた結果は上記で検討したクロムなめし革における機械強度の増加の傾向と一致しており、溶液中に生成した色素やその中間体が架橋剤として働き機械強度の増加に繋がったと予測できる。塩基性で架橋反応が進行した原因については現段階では明らかとなっていないが、塩基性条件でタンパク質のアミノ基が活性化することによって、上記の色素や反応中間体との架橋反応がタンパク質間で進行し、ゼラチンゲルのネットワークが強化されたものと考えられる。今後、スウェード面の主成分であるゼラチンを用いたモデル系を利用してグルコース酸化物による架橋反応の最適条件を詳細に検討し、皮革で認められた機械強度の増加のメカニズムを明らかにする必要がある。

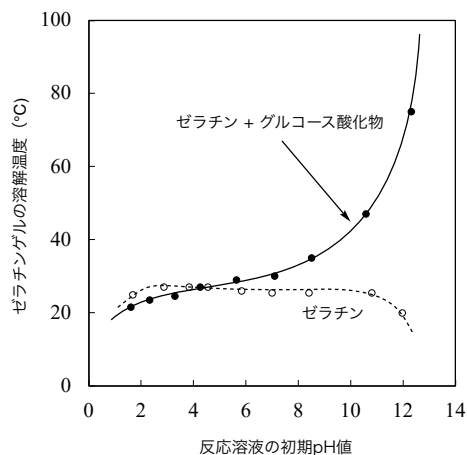


図 10 グルコース酸化物によるゼラチンの物性変化

(4) 低温条件における各種繊維材料の着色

最後に、低温条件におけるグルコース酸化物による各種繊維材料に対する着色効果について調べた。得られた結果を図 11 にまとめる。これまで、羊毛の着色条件である 95°C 以上の反応温度で着色実験を行ったが、今回、皮革の着色に利用した 40°C の低温条件で検証した。以前に報告した高温条件での着色実験の結果と同様に²⁾、羊毛、絹、ナイロンなどのアミノ基を分子構造に持つ繊維だけでなく、綿についても着色する結果を得ることができた。還元糖の酸化物を用いた場合、上記で説明した通り、メラノイジン色素以外に、溶液中でカラメル色素に類似した色素が生成しており、繊維表面への吸着によって綿は着色されたと考えることができる。また、低温条件では、皮革や絹よりも羊毛の K/S 値が小さくなっており、おそらく、低温条件の水溶液中では羊毛のスケールが十分に開いておらず、繊維内部への色素およびその中間体の移動が妨げられたと考えられる。

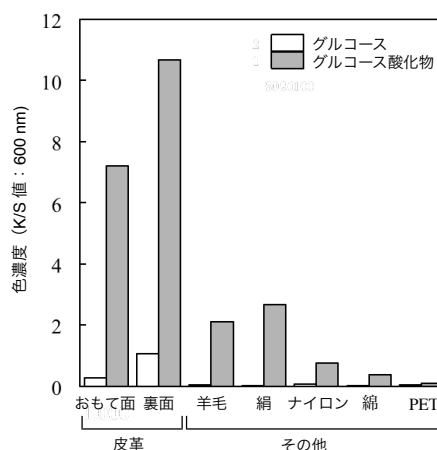


図 11 低温条件における各種繊維材料の着色

検討した繊維材料の中では、クロムなめし革の裏面の着色が最も高い K/S 値を示すことが明らかとなった。タンパク質の中でも架橋反応の少ないコラーゲンタンパクが還元糖の酸化物による着色に最も適している結果が得られた。本研究では検討していないが、塩基性条件での架橋反応に関しても同様の傾向が得られると期待できる。

(5) まとめ

本研究では、フェントン反応で得られる還元糖の酸化物の混合物を用いて、耐熱性の低い皮革の着色およびなめし効果 (機械強度) の影響について詳細に検討した。以前に検討した羊毛の着色と同様に、同じタンパク質材料である皮革に対しても反応性が高く、40°C の低温条件においても皮革を黒色に近い茶褐色の濃色に着色することができた。さらに、着色後の皮革の機械強度の影響を調べた結果、グルコース酸化物の生成時に副生する酸によって機械強度が低下する新たな課題も明らかとなった。皮革の濃色化と強度低下の抑制を目的として、反応溶液の温度および pH について詳細に調べた結果、黒色に近い濃色の着色が可能となっただけなく、強塩基性のグルコース酸化物水溶液中で反応させることによって処理前の皮革よりも機械強度が増加する興味深い結果を得た。現段階では機械強度が増加するメカニズムは明らかでないが、塩基性条件でタンパク質のアミノ基が活性化されることによって、メラノイジン色素やその中間体との間で架橋反応が効果的に進行したと考えている。今後、ゼラチンなどの皮革のモデル化合物を利用して反応条件を詳細に検討することによって、還元糖の酸化物によるクロムなめし革の架橋反応のメカニズムについて詳細に調べる予定である。さらに、得られた知見をベースにして最終目標である生皮のなめし効果についても検討したい。

<引用文献>

- ① T. Ohe, Y. Yoshimura, *Text. Res. J.*, **84**, 539 (2014).
- ② T. Ohe, Y. Yoshimura, *J. Fiber Sci. Technol.*, **74**, 229 (2018).
- ③ T. Ohe, Y. Yoshimura, Y. Shimada, *Sen'i Gakkaishi*, **70**, 187 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 大江 猛	4. 巻 57
2. 論文標題 食品のメイラード反応を利用した繊維の着色技術（1）- 食品のメイラード反応と繊維材料の着色 -	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 加工技術	6. 最初と最後の頁 461-455
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大江 猛	4. 巻 57
2. 論文標題 食品のメイラード反応を利用した繊維の着色技術（2）- 染色堅ろう度と繊維物性 -	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 加工技術	6. 最初と最後の頁 556-560
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大江 猛	4. 巻 57
2. 論文標題 食品のメイラード反応を利用した繊維の着色技術（3）- メイラード反応と糖構造の関係 -	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 加工技術	6. 最初と最後の頁 611-616
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大江 猛	4. 巻 57
2. 論文標題 食品のメイラード反応を利用した繊維の着色技術（4）- 繊維加工剤による濃色化 -	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 加工技術	6. 最初と最後の頁 656-661
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大江 猛	4. 巻 57
2. 論文標題 食品のメイラード反応を利用した繊維の着色技術(5) - クロム染色の代替技術の検討 -	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 加工技術	6. 最初と最後の頁 727-733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大江 猛	4. 巻 75
2. 論文標題 グルコースの酸化物を利用した羊毛の濃色着色	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 繊維機械学会誌(せんい)	6. 最初と最後の頁 32-40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大江 猛、吉村由利香	4. 巻 78
2. 論文標題 還元糖による羊毛の着色 - ポリアリルアミンによる前処理の効果 -	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 96~102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiberst.2022-0011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 大江 猛、吉村由利香	4. 巻 95
2. 論文標題 グルコース酸化物による羊毛の着色における媒染処理の影響	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 科学と工業	6. 最初と最後の頁 325-332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大江 猛、吉村由利香	4. 巻 76
2. 論文標題 還元糖による羊毛の着色における糖構造の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 127-133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiberst.2020-0014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 イノシトールの酸化物を利用した羊毛布の黒色着色
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 グルコース酸化物による牛革の濃色着色と機械強度への影響
3. 学会等名 2022年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 食品の着色反応を利用したクロム染色の代替技術
3. 学会等名 Green Material 2023
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 グルコース酸化物で反応したクロム鞣し革の着色と機械強度の関係
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 還元糖の酸化物を利用したクロムなめし革の濃色着色
3. 学会等名 2021年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 イノシトールの酸化物を利用した羊毛の濃色着色
3. 学会等名 日本学術振興会繊維・高分子機能加工第120委員会第157回合同分科会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 グルコース酸化物を利用したクロム鞣し革の着色
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 ポリアリルアミンで前処理を行った羊毛のメイラード反応による着色
3. 学会等名 2020年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>糖質を使った繊維の安全性の高い着色技術 https://orist.jp/kenkyu-bu/yuki-zairyo/ocm.html</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉村 由利香 (Yurika Yoshimura) (00416314)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・総括研究員 (84431)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------