

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19500643  
 研究課題名 (和文) 高齢化社会に対応した身体にやさしい消臭・抗菌機能布の開発に関する研究  
 研究課題名 (英文) Study on the development of fabrics with deodorizing and antibacterial abilities for housing and clothing environments in the aging society  
 研究代表者  
 小林 泰子 (KOBAYASHI YASUKO)  
 東京家政大学短期大学部・服飾美術科・教授  
 研究者番号：50259123

研究成果の概要 (和文)：高齢化社会を快適に過ごすために、身体や環境から発生するにおいの除去と抗菌作用を持つ消臭機能綿布を調製した。反応染料や直接染料と銅塩で媒染した綿布は、モデルにおい物質のエタンチオールに対し高い消臭・抗菌性を示した。さらに、ガスクロマトグラフを用いて、媒染綿布のエタンチオールに対する消臭機構を調べた。銅媒染により、エタンチオールが綿布に吸着、または、ジエチルジスルフィドに分解することがわかった。

研究成果の概要 (英文)：Cotton fabrics having a deodorizing ability were prepared by mordant-dyeing with reactive and direct dyes and a copper salt. The fabrics showed high deodorizing ability for ethanethiol, a model substance of odor, and high antibacterial properties. The deodorizing mechanism was investigated by means of gas chromatography. The results showed that ethanethiol was adsorbed on the fabrics and/or decomposed oxidatively to diethyl disulfide.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：消臭, 反応染料, 直接染料, 銅塩, ガスクロマトグラフ, 媒染, 綿, におい

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 平均寿命が伸び、団塊の世代が定年を迎え、高齢化が急速に進んでいる。高齢者人口の増加とともに年金、介護等の問題が各メディアで大きく取り上げられ、高齢化社会に対する人々の問題意識が高まり、各分野で高齢化問題に真剣に取り組む必要がある。

(2) 高齢者が、健康で安全で快適な生活を営むことができるよう、特に衣の分野では快適な衣環境が求められる。身の周りの不快なおいの除去、介護施設、病院内での細菌感染問題の軽減が清潔な衣環境の向上に繋がる。

(3) 廃棄衣料の利用も行き詰まっている。

## 2. 研究の目的

(1) 消臭の研究や、市場に出回る消臭製品は多いが、金属錯体特有の色を呈しており、用途に限られる。われわれが着用する衣類素材にさまざまな色と、できるだけ高い消臭・抗菌機能を持たせ、カビ、細菌、悪臭から身を守る。衣類のみならず、住環境まで広げ、加齢臭、介護施設等を訪れたとき感じるにおいを軽減し、高齢化社会を快適に過ごす。

(2) 高齢者の肌にやさしい羊毛布、綿布を中心に、通常の染色法を利用し、素材、染料、媒染剤の組み合わせで、各種臭いに対しより高い消臭・抗菌作用を有し、且つ各種の色を持ち堅ろうな媒染染色機能布の開発を行う。

(3) 消臭は布へのにおいの吸着・分解により起こると考えられるが、ガスクロマトグラフ(GC)を利用し、消臭機構を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) 試料として未マーセルとマーセル加工メリヤス綿布、染料として C. I. Reactive Blue 237 (染料 B), Blue 71 (染料 T) を用いた。10 mM 硫酸銅(II)水溶液を用いた先媒染(pre)、染料濃度 3, 5%o. w. f. での染色(dye)、4 mM 硫酸銅(II)水溶液を用いた後媒染(aft)を組み合わせ、先媒染布(pre)、染色布(dye)、先媒染+染色布(pre-dye)、染色+後媒染布(dye-aft)、先媒染+染色+後媒染布(pre+dye+aft)を調製した。調製布の染着量は残浴比色法、含銅量は原子吸光法で求めた。消臭性の評価はガス検知管法を用いた。試料布 2.0 g を 2 L テドラーバッグに入れ、空気で充填し、臭い物質として用いたエタンチオール(ET)を約 0.75  $\mu$ L (約 100ppm) 注入後、気体検知管でバッグ内のエタンチオール残存濃度を経時的に測定した。消臭機能の持続性は消臭-洗濯(JIS L 0844)を 10 回繰り返して求めた。繰り返し洗濯による洗濯堅ろう性の評価は K/S 値で行った。

(2) 直接染料 C. I. Direct Blue 1, Blue 15, Blue 86, Violet 1, Red 2 と硫酸銅を用い、マーセル加工ブロード綿布を染色、後媒染した。染色は、染料 0.1-10%o. w. f. と助剤無水硫酸ナトリウム 30%o. w. f. を含む染浴で行った。後媒染は、(1)と同様に行った。以下、染着量、含銅量、消臭についても(1)と同様に行った。

(3) 試料として 40 番ブロード綿布、染料として含銅直接染料 C. I. Direct Blue 200 を用いた。1, 10 mM 硫酸銅(II)水溶液を用いた先媒染(pre)、染料濃度 1, 10%o. w. f. での染色(dye)、2.7 mM 硫酸銅(II)水溶液を用いた後媒染(aft)を組み合わせ、先媒染布(pre)、染色布(dye)、染色+後媒染布(dye-aft)を調製した。pre と dye の濃度の区別はそれぞれの文字の後に(1 mM), (10 mM), (1%), (10%)をつけて示した。試料布の ET に対する消臭過程は、1.5 g の試料布と既知量のエタンチオールを 1.3 L のテドラーバッグに入れ、エタンチオールとエタンチオールの酸化により生成するジエチルジスルフィドの濃度を GC 法(GC-2014, 島津製作所)により経時的に測定した。測定は、検出器:FPD, カラム:ZP-4(信和化成), キャリアガス:純ヘリウム 50 ml/min, カラム温度:120°C, 検出器温度:150°Cの条件で行った。

## 4. 研究成果

(1) 染料濃度 3%o. w. f. で媒染した各種試料について、消臭に対する媒染方法の影響を検討した。染着量は未マーセル布 < マーセル布, 染料 T < 染料 B であった。

図 1 に、各種試料布の調製直後の含銅量を黒で示す。pre 未マーセル布の含銅量は pre マーセル布の 4 倍を示した。染色により導入された銅の量は小さかった。B 染色布の染着量は T 染色布より大きく、含銅量も大きくな

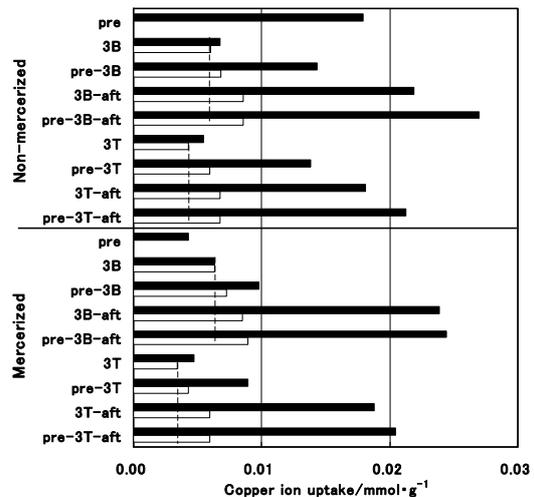


Figure 1 Copper ion uptakes by the two knitted cotton samples dyed and mordanted with dye B or T. Deodorizing number: (■) 0, (□) 10.

った。pre-3B 未マーセル布では、pre で導入された銅が染色時に約 1/2 脱離した。セルローズへの結合力が弱い銅が、反応性の高い染料に置き換わると考えられる。未マーセル、マーセル布ともに aft で銅が多く導入された。すべての処理を行った布の含銅量が最も大きかった。

図2に、染料濃度3%o. w. f. のB染料と銅塩で媒染した未マーセル布の消臭性を示す。染色や銅媒染を行うと、消臭開始後、時間とともにET残存率は低下した。pre, aft処理を行うと、消臭性が増し、3B-aft 布とpre-3B-aft 布で消臭開始4時間後にET残存率はほぼ0%になった。消臭性は未マーセルB染色布が最も高かった。染料が構造中に持つ銅の消臭性は極めて低く、preで綿繊維に直接吸着した銅や、aftで後から綿繊維や染料に吸着した銅の効果が高いことがわかった。

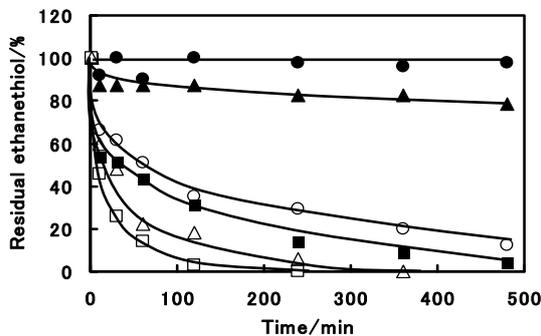


Figure 2 Deodorizing ability for ethanethiol by the non-mercerized knitted cotton samples dyed and mordanted with dye B and  $\text{CuSO}_4$  under the five kind conditions: (■)pre, (▲)3B, (○)pre-3B, (□)3B-aft, (△)pre-3B-aft, (●)none.

消臭と洗濯を繰り返し、消臭機能の持続性について検討を行った。図3に高い消臭性を示した pre-3B-aft 未マーセル布の消臭1, 3, 5, 10 回目の結果を示す。洗濯・消臭の繰り返しにより消臭性は減少した。媒染綿布の消臭性は染色のみに比べて高く、pre と aft を行った試料の消臭性が高かった。消臭の持続性はマーセル布 < 未マーセル布, 染料 T < 染料 B であった。

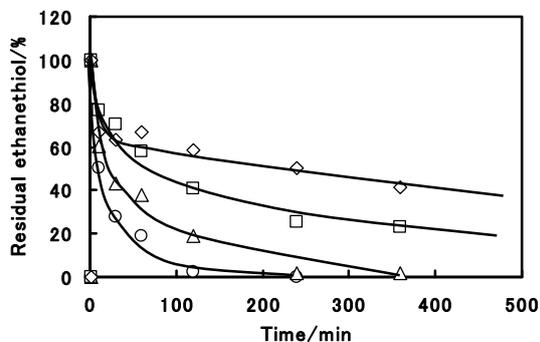


Figure 3 Plots of residual ethanethiol against time for the pre-3B-aft sample repeatedly washed. Washing number: (○) 0, (△) 2, (□) 4, (◇) 9.

図1に、10 回目の消臭布の含銅量を白で示す。含銅量は、染色直後と比較し、すべての試料で減少した。3B 布, 3T 布の場合が最も差が少なく、染料が構造中に持つ銅は脱離しにくかった。図中の点線は 10 回消臭後の 3B 布, 3T 布の含銅量を示し、染料が構造中に持つ銅であると仮定すると、点線の右部分が pre や aft で導入され、洗濯により脱離せず残った銅の量となり、この量が大きいほど消臭性は高くなった。

図4に、調製した全試料の含銅量と消臭開始 60 min 後のエタンチオールの残存率との関係を示す。含銅量が約 0.01 mmol/g を超えると、消臭性が増す。洗濯と消臭の繰り返しによる銅の脱離を抑制し、含銅量が 0.01 mmol/g を超える媒染条件が必要であると考えられる。

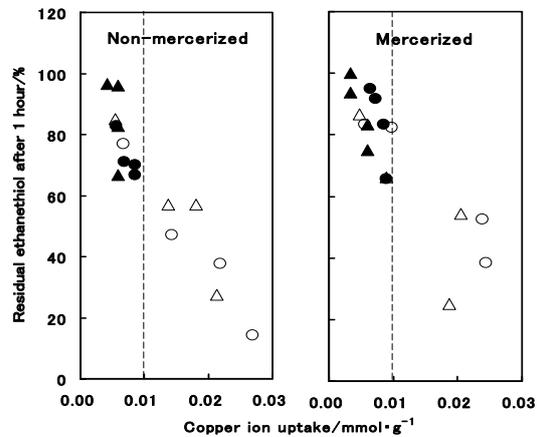


Figure 4 Residual ethanethiol after 1 hour plotted against copper ion uptake. Deodorizing number: (○) 0, dye B, (△) 0, dye T, (●) 10, dye B, (▲) 10, dye T.

図5に、高い消臭性を示した pre-3B-aft 未マーセル布の染料濃度を 5%o. w. f. に変えて試料を調製し、消臭と洗濯を繰り返した結果を示す。染料濃度が増すと消臭性も増加した。含銅量はどちらも 0.01 mmol/g を越えていた。濃度を高めることにより、繰り返し消臭・洗濯による消臭性を高めることができるが、銅の脱離による環境汚染も考え、銅の脱離を防ぐ工夫が必要であると考えられる。

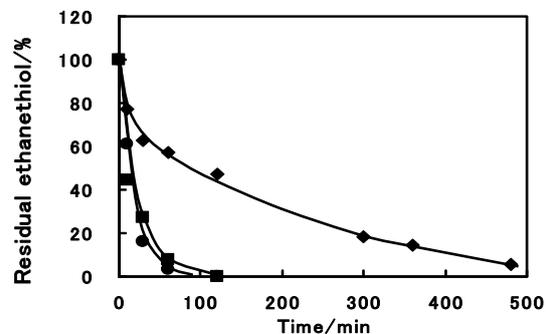


Figure 5 Plots of residual ethanethiol against time for the pre-5B-aft non-mercerized knitted cotton sample repeatedly washed and deodorized. Deodorizing number: (●) 1, (■) 5, (◆) 10.

(2) 染着量はすべての染料で染浴の染料濃度の増加に伴い増加した。Direct Blue 86 で特に低く、Blue 1 で最も高かった。染色布の含銅量はすべての染料で染料濃度の増加に伴い増加した。Blue 1 で、染料濃度の増加による含銅量の増加が最も大きかった。染料分子が銅の吸着サイトを持つため、染色により含銅量が増加したものと考えられる。図 6 は Blue 1, Blue 15 で染色した媒染染色綿布について、縦軸にエタンチオール残存率、横軸に注入からの経過時間を表したものである。染料濃度 1~10owf では 300~400 min で残存率はゼロになり消臭性は高かった。Blue 1 では染料濃度を高くするほど消臭性が高くなった。しかし、Blue 15 では、染料濃度 0.1~0.5owf の消臭性は Blue 1 ほど差が見られなかった。含銅量と消臭性との相関を見ると、含銅量が高くて、必ずしも消臭性が高くならなかった。すべての染料において、0.5owf 以下の濃度で染色した綿布の消臭性が低かったのは、消臭機能発現には、染料の銅への配位が不可欠であるためと考えられる。染料濃度を高くするほど消臭性が高くなった Blue 1 は、ジアニジン系直接染料で、ナフタレン環の水酸基とともに、アゾ基、

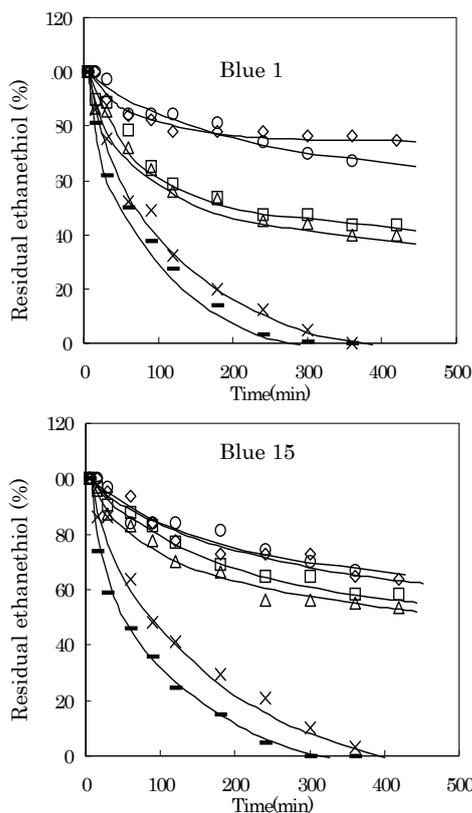


Figure 6 Deodorization for cotton fabrics mordant-dyed with Blue 1, Blue 15 and  $\text{CuSO}_4$ . Dye concentration: ( $\diamond$ )0.1, ( $\square$ )0.25, ( $\triangle$ )0.5, ( $\times$ )1.0, (—)10owf, ( $\circ$ ):mordant.

メトキシ基で囲まれた空間がある。銅塩媒染によりこの部分に銅が結合して錯塩化しやすいため、染料の増加に伴って銅の吸着量が増加し、消臭性も高くなったと考えられる。

(3) dye 布と dye+aft 布について、染着量と含銅量の関係を調べた。Dye 布も dye+aft 布も、染着量が大きくなるにつれて含銅量は直線的に大きくなった。dye 布では染料のみから、dye+aft 布では染料と後媒染によって銅が綿布に付与される。dye+aft 布において、染着量が 0 のときの含銅量は、pre 布に含まれる銅と同様に綿繊維に直接結合した銅の量であると考えられる。綿繊維に直接結合した銅、染料分子構造中に組み込まれている銅、および染着した染料が吸着座席となっている銅の割合は、dye(1%)+aft 布ではおよそ 1 : 1 : 1 であり、dye(10%)+aft 布ではおよそ 1 : 4 : 4 であると考えられる。

図 7, 8, 9 は、それぞれ pre(10 mM), dye(10%), dye(10%)+aft の条件で調製した綿布について、縦軸にエタンチオールとジエチルジスルフィドのバッグ中の気相における残存量およびそれらの布上への吸着量、横軸に注入からの経過時間を示す。ここで、吸着量は、注入量から気相中のエタンチオールとジエチルジスルフィド量を差し引いて求めた。

図 7 からわかるように、pre(10 mM) 試料 1.5 g(含銅量 13  $\mu\text{mol}$ ) では、テドラーバッグ内の気相中の約 0.26 mg(4.2  $\mu\text{mol}$ )のエタンチオールは約 1200min 後に 0 になったが、そのときにジエチルジスルフィドは約 0.19 mg しか生成しておらず、その後 1000 min 以上経過しても 0.19 mg より多くならなかった。布への吸着量は、約 400 min 後に約 0.1 mg と一番大きくなり、その後徐々に減り、2500 min 後には約 0.07 mg となった。dye(10%) 試料 1.5 g(含銅量 34  $\mu\text{mol}$ )では(図 8)、2500 min 以上経過しても気相中の約 0.26 mg のエタンチオールは 0 にならなかった。吸着量は気相中のジエチルジスルフィドと同程度の速度で増加した。図 9 が示すように、dye(10%)+aft 試料 1.5 g(含銅量 59  $\mu\text{mol}$ )では、テドラーバッグ内の気相中の約 0.26 mg のエタンチオールは約 100 min 後に 0 になり、そのときにジエチルジスルフィドは約 0.20 mg 生成しており、その後徐々に増え、約 1500 min 後には、吸着量は 0 になり、初期のエタンチオールと同量の約 0.26 mg のジエチルジスルフィドが生成した。

以上のことから、pre(10 mM) 試料にはエタンチオールの酸化分解を触媒する触媒型とエタンチオールの吸着サイトとなる吸着型の銅が同程度存在し、エタンチオールの分解と吸着が競争的に起こっていると考えられる。一方、dye 試料には染料分子構造に配位

結合により組み込まれている銅が含まれるが、その銅は、酸化触媒としての機能も吸着サイトとしての機能も低いと考えられる。pre 試料に含まれる銅と同様の、綿布に直接結合した銅と比べて、染色した染料が吸着座席となっている銅の割合が大きい dye(10%)+aft 試料は、pre 試料とは異なり、消臭には主に分解だけが寄与し、気相中のエタンチオールすべてを分解し、布に吸着されたままのエタンチオールは観察されなかった。染色した染料に結合していると考えられる銅の構造は明らかではないが、pre 試料中の銅とは異なる環境に吸着しており、その性質は主に触媒型であり、その分解能が pre 試料に含まれる銅の吸着能よりも非常に大きいと考えられる。また、pre(10 mM) 試料と dye(10%)+aft 試料では、エタンチオール注入後増加した吸着量が徐々に減り、後に一定となる現象が見られた。これは、エタンチオール注入後初期はエタンチオールの分解速度

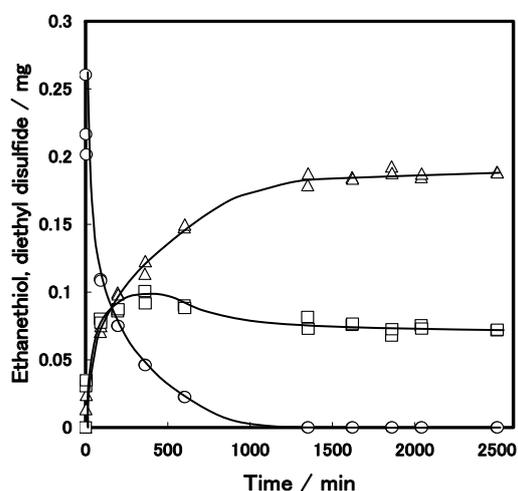


Figure 7 Deodorization of ethanethiol(0.26mg) for pre(10mM, 1.5g). (○)Ethanethiol in gas phase, (△) Diethyl disulfide in gas phase, (□) Amount adsorbed.

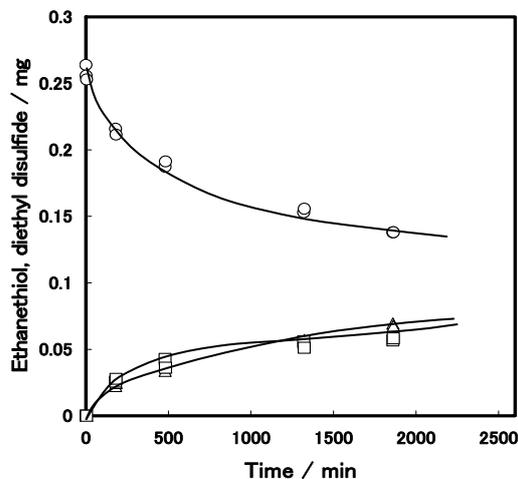


Figure 8 Deodorization of ethanethiol(0.26mg) for dye(10%). (○)Ethanethiol in gas phase, (△)Diethyl disulfide in gas phase, (□) Amount adsorbed.

が大きく、ジエチルジスルフィドの生成速度が大きいため布上にジエチルジスルフィドが一時的に吸着したものと考えられる。

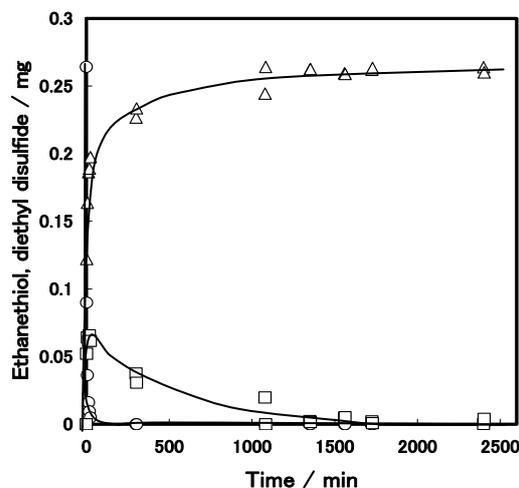


Figure 9 Deodorization of ethanethiol(0.26mg) for dye(10%)+aft(1.5g). (○)Ethanethiol in gas phase, (△)Diethyl disulfide in gas phase, (□) Amount adsorbed.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Yasuko Kobayashi, Kimie Kosaka, and Tadashi Nakanishi, Deodorizing and Antibacterial Abilities of Knitted Cotton Fabrics Mordant Dyed with Reactive Dyes and Copper(II) Sulfate, Textile Research Journal, 査読有, Vol. 80, No.3, 2010, 271-278
- ② 小林泰子, 仲西 正, 反応染料と銅塩で媒染したメリヤス綿布の消臭性, 日本学術振興会繊維・高分子機能加工 120 委員会年次報告, 査読無, 59 巻, 2008, 66-69
- ③ 葛西路子, 仲西 正, 小林泰子, 直接染料と銅塩で媒染した綿布のエタンチオール消臭速度, 繊維学会誌, 査読有, 64 巻, 2008, 340-343

[学会発表] (計 4 件)

- ① 寺川未央, 仲西 正, 小林泰子, 直接染料と銅塩で媒染染色した綿布の消臭性, 繊維学会年次大会, 2010 年 6 月 16 日, 東京・タワーホール船堀
- ② 大野 藍, 仲西 正, 小林泰子, IGC法による含銅媒染染色ナイロン繊維のにおいモデル物質吸着量測定, 繊維学会年次大会, 2009 年 6 月 10 日, 東京・タワーホール船堀
- ③ 葛西路子, 仲西 正, 小林泰子, GC法による含銅染色布の消臭機構解明, 繊維学

会年次大会, 2009年6月10日, 東京・  
タワーホール船堀

- ④ 小林泰子, 稲垣サナエ, 井上広子, 久保  
田夏子, 鈴木理絵, 仲西 正, 反応染料  
と銅塩で媒染したメリヤス綿布の消臭性,  
2008年6月20日, 東京・タワーホール  
船堀

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小林 泰子 (KOBAYASHI YASUKO)  
東京家政大学短期大学部・服飾美術科・教  
授  
研究者番号: 50259123

### (2) 研究分担者

仲西 正 (NAKANISHI TADASHI)  
お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科  
学研究科・准教授  
研究者番号: 90198143

### (3) 研究協力者

稲垣 サナエ (INAGAKI SANAE)  
東京家政大学短期大学部・服飾美術科・期  
限付助手

井上 広子 (INOUE HIROKO)  
東京家政大学・服飾美術学科・学生

久保田 夏子 (KUBOTA NATUKO)  
東京家政大学・服飾美術学科・学生

鈴木 理絵 (SUZUKI RIE)  
東京家政大学・服飾美術学科・学生

小阪 君枝 (KOSAKA KIMIE)  
お茶の水女子大学・生活科学部・学生

葛西 路子 (KASAI MICHIKO)  
お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科  
学研究科・学生

大野 藍 (OHNO AI)  
お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科  
学研究科・学生

寺川 未央 (TERAKAWA MIO)  
お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科  
学研究科・学生