

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K02090

研究課題名(和文) アレルギー対策のためのバイオカラントを用いた繊維へのハプテン捕捉・検知機能加工

研究課題名(英文) Finishing Technique of Hapten-Capturing and Indicating Functionalisation on Fibre Materials by Using Biocolourants for Metal Allergy Prevention

研究代表者

安永 秀計 (YASUNAGA, Hidekazu)

京都工芸繊維大学・繊維学系・准教授

研究者番号：80241298

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属アレルギー性疾患予防のため、ハプテン金属イオン(HMI)を体内へ侵入させないように捕捉するとともに、それを色の变化で知らせる機能を繊維に付与する加工法を研究した。HMIとの錯体形成で変呈色する機能物質としてバイオカラントを用い、多糖の橋かけによる固定 有機溶媒系でのエステル結合形成 水系でのエステル結合形成と加工処理法を進展させ、環境低負荷で作業者の安全性も高めた綿布へのラッカイン酸固定法を開発した。加工布帛はNi<sup>2+</sup>・Co<sup>2+</sup>・Cr<sup>3+</sup>・Cu<sup>2+</sup>・Zn<sup>2+</sup>などのHMIを捉えることができ、それぞれの金属に応じて色を変化させた。さらに、変呈色した加工布帛の再生法も見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、金属アレルギー性疾患を予防する機能をもつ繊維製品を生み出す新たな加工法が見出された。この成果によると、金属製品を身につける際に本加工後に好適な形状にして製造された繊維製品を使用することによって、その症状の発生を抑制・予防することが期待できる。

繊維上に固定されたラッカイン酸が代表的HMIであるNi<sup>2+</sup>を多数捕捉することが本研究でわかり、それはラッカイン酸が共役電子分布と吸収光変化を伴いながら多数のNi<sup>2+</sup>と相互作用することで発現していると明らかにした。この性質も合成色素化合物にはないバイオカラント固有の性質であり、生物由来物質の特性をさらに探っていくことの学術的意義を示した。

研究成果の概要(英文)：In order to prevent metal allergic diseases, a study was carried out on a treatment technique to confer functions upon fibres, which are capturing hapten metal ions (HMI) to prevent them from entering the body, detecting them and signaling by change in colour. The method of fixing laccaic acid on cotton fabrics with low environmental impact and high worker safety was finally developed through the methodological innovations from crosslinking polysaccharide method to ester bond formation in organic solvent system or in aqueous system for fixing biocolourants on the fabric. The treated cotton fabrics were able to capture HMIs such as Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> and changed colour according to each metal. Furthermore, a method for regeneration of the coloured fabric prepared by the treatment technique was also found.

研究分野：染色・機能加工科学

キーワード：金属アレルギー性疾患 ハプテン バイオカラント 繊維加工 機能性繊維 ハプテン金属イオンの捕捉 変呈色 センシング

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 金属アレルギー性疾患は、汗などによりイオン化したハプテン金属が体内に侵入してタンパク質と結びついてできた抗原に抗体が反応して発生する。現在のところ金属アレルギー性疾患の根治療法はないので、有効な対策はハプテン金属イオンを身体に接触・浸透させないようにすることである。そこで、本研究代表者は、金属アレルギー症状の抑制には発生したハプテン金属イオンを捕捉して皮膚に近づけないようにする機能をもつ繊維材料が貢献すると考えた。繊維製品は、肌着などの衣類に代表されるように日常的にヒトの身体に接触してそれを包んでおり、外部からのハプテン金属イオンの侵入の経路上に置くことができる。したがって、そのような金属イオンと結びつく相互作用を示す機能物質を固定させた繊維を加工によって作製することが必要である。

また、合金でできたアクセサリー・時計・眼鏡・ベルトのバックルや歯科用金属材料などの金属製品の他、化粧品・食品添加物・染料・繊維加工剤・殺菌剤・抗菌加工剤などもハプテン金属イオンの発生源となる。そこで、ハプテン金属イオンを検知し、その発生を知らせる機能もアレルギー症状を防ぐために有効である。

以上より、本研究代表者は、ハプテン金属イオンを捕捉するとともにそれを検知する機能をもつ繊維材料を開発することが金属アレルギー性疾患抑制のために寄与すると考えた。

(2) 本研究代表者は、バイオベースマテリアル (BBM) を用いた染色・機能加工の研究をしてきた経験から、媒染染色に利用される天然染料物質の特性をハプテン金属イオンの捕捉・検知機能に応用できないかと考察した。そして、ハプテン金属イオンの捕捉と検知の情報を簡便にわかりやすく伝えるために、色変化 (変呈色) 現象が好適であると判断した。

また、金属製品や化学材料からやってくるハプテン金属イオン対策に使用する機能性繊維材料は皮膚と接触させることが多くなるため、捕捉・検知機能を示す色素物質の安全性が高いことが望ましい。

そこで、そのような機能色素物質の人体に対する安全性・獲得の容易性・持続的獲得の可能性等の観点から、食品にも含まれているような、より危険性の低い BBM、すなわちバイオカララントを繊維材料の加工に用いることとした。

### 2. 研究の目的

(1) ハプテン金属イオンの捕捉・検知機能を併せもつ繊維材料を作製するための加工法を開発する。

(2) 繊維に固定されたバイオカララントがハプテン金属イオンを捕捉し、変呈色する機構を明らかにする。

### 3. 研究の方法

(1) バイオカララントとしてセイヨウアカネから得られるアリザリンを用い、綿布帛に多糖の化学橋かけによる固定を試みた。アリザリンを含むタマリンドガム水溶液に綿布帛を浸漬し、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルで化学橋かけして綿繊維マトリックス中で多糖高分子網目を形成させた。(固定法①)

(2) ラックカイガラムシが分泌するラッカイン酸 (LA) を DMF 中で酸塩化物にし、その溶液

に綿布帛を浸漬して一定時間後にピリジンを加え、LA とセルロース間でエステル結合を形成させ、LA を綿布帛に固着させた。(固定法②)

(3)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  を添加した LA 水溶液に綿布帛を浸漬して各温度で処理し、それを乾燥後に高温の乾熱処理をして LA を綿布帛に固着させた。(固定法③)

(4) ①～③のそれぞれの方法で処理した綿布帛を  $\text{Ni}^{2+}$  および  $\text{Co}^{2+} \cdot \text{Cr}^{3+} \cdot \text{Cu}^{2+} \cdot \text{Zn}^{2+}$  などのハプテン金属イオンを含む水溶液に浸漬し、その色の変化を調べた。そして、 $\text{Ni}^{2+}$  による変呈色が有効な水溶液の pH 範囲を調べた。

また、②・③の加工綿布帛が吸着した  $\text{Ni}^{2+}$  の物質量を測定し、その単位質量あたりの  $\text{Ni}^{2+}$  の吸着量を評価した。

(5)  $\text{Ni}^{2+}$  を吸着して変呈色した②・③の加工綿布帛をクエン酸水溶液で洗浄し、その色と  $\text{Ni}^{2+}$  の吸着能の変化を調べた。

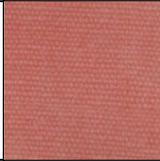
#### 4. 研究成果

(1) ①の多糖の橋かけによる固定→②の有機溶媒系でのエステル結合形成→③の水系でのエステル結合形成の各方法で綿布帛を処理した結果、いずれの手法でもバイオカラントが綿布帛に固定された。これを  $\text{Ni}^{2+}$  を含む水溶液に浸漬すると、赤橙色から紫色への変化が起こった。したがって、いずれの処理法で加工した綿布帛でも  $\text{Ni}^{2+}$  に応答して変呈色することがわかった。しかし、①の試料では水溶液に浸漬中にアリザリンの流出が起こり、その固定が十分ではないことがわかった。そこで、②の化学結合形成による LA の固定法を試みたところ、水溶液に浸漬した加工綿布帛から LA は流出せず、しっかりと固着したことがわかった。

表 1 に②の固定法で得られた加工綿布帛を各ハプテン金属塩水溶液に浸漬したときの写真と測色値および浸漬前後の色差を示す。ただし、 $\text{Fe}^{2+}$  はハプテンではないが、汎用されるステンレススチールから発生する  $\text{Ni}^{2+} \cdot \text{Cr}^{3+}$  と同時に溶出するので、ステンレススチールをハプテン金属イオン発生源とした実験結果の考察のために、試料として用いた。この表に示された結果から、LA 加工布帛はそれぞれの金属イオンによって異なる色に変呈色することがわかった。

$\text{Ni}^{2+}$  濃度が  $1.50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  と低い場合でも加工布帛は鋭敏に色を変化させ、肉眼による呈色

表 1 LA を固着させた綿布帛を各金属塩水溶液に浸漬したときの試料写真と測色値 (明度:  $L^*$ 、赤－緑色度:  $a^*$ 、黄－青色度:  $b^*$ ) および浸漬前後の色差 ( $\Delta E^*$ )。

試料	before immersion	$\text{NiCl}_2$ aq. sol.	$\text{CoCl}_2$ aq. sol.	$\text{CrCl}_3$ aq. sol. (pH = 5.5)	$\text{CuCl}_2$ aq. sol.	$\text{ZnCl}_2$ aq. sol.	$\text{FeCl}_2$ aq. sol.
写真							
$L^*$	62.4	53.9	55.8	58.5	50.7	54.5	49.2
$a^*$	31.5	17.0	15.3	22.7	12.6	18.5	6.50
$b^*$	22.1	4.08	5.83	13.3	-0.160	5.51	3.33
$\Delta E^*$	—	24.6	23.5	12.5	30.7	23.1	34.7

性の確認も可能であった。水溶液中の  $\text{Ni}^{2+}$  濃度が上昇するにつれて、応答による加工布帛の色の変化は大きくなった。そして、 $\text{pH}=3.1$  では色の変化がわずかであったが、この布帛は  $\text{pH}$  が 3.1 より 9.1 までの範囲で変呈色能を示すことがわかった。

また、 $\text{Ni}^{2+}$  の捕捉能力においても、水溶液中のその濃度が上昇していくと吸着量は増加し、その測定可能な上限において綿布帛 1 g 当たり約  $1 \times 10^{-5}$  mol を示した。これは実際に使われている金属製品から実験上設定された条件下で溶出する  $\text{Ni}^{2+}$  量の 1000 倍以上に当たり、この加工布帛が十分な  $\text{Ni}^{2+}$  捕捉能を示すことがわかった。そして、LA と  $\text{Ni}^{2+}$  による錯体形成過程を調べ、水溶液中で LA 1 分子が 10 個の  $\text{Ni}^{2+}$  と相互作用することを明らかにした。これが加工布帛の高い  $\text{Ni}^{2+}$  捕捉能に寄与していることが示唆された。

(2) ②の固定法で得られた加工綿布帛は LA の水溶液への流出もなく、ハプテン金属イオンの捕捉・検知機能を示したが、激しい反応性を示し有毒性のある塩化チオニルと DMF やピリジンといった有機溶媒を処理時に用いる必要があった。そこで、将来の実用化のため、布帛の加工過程において、より環境や人体への負荷の小さい方法を生み出すため、③の固定法を試みた。

その結果、媒染剤を用いずに水系で綿布帛に固着させることが困難である LA は、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  の添加と高温の乾熱処理により綿布帛に固着可能であることがわかった。1.0 wt% ラッカイン酸 + 0.50 wt%  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  の染色液で処理した加工綿布は、 $1.0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{NiCl}_2$  水溶液に浸漬させると、明橙色から明赤紫色に瞬時に変化し、浸漬前後の  $\Delta E^*$  は 22.8 と大きな値で、 $\text{Ni}^{2+}$  に応答した変呈色が肉眼で容易に識別可能であった。

また、加工綿布の  $\text{Ni}^{2+}$  吸着量の評価実験の結果、③の加工綿布は十分な量の  $\text{Ni}^{2+}$  を捕捉可能であり、②の加工布帛よりも大きい吸着能を示した。

さらに、この乾熱処理による加工法では、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  を添加しない場合でも処理条件によって  $\text{Ni}^{2+}$  の捕捉・検知可能なラッカイン酸固定綿布が得られることがわかった。

表 2  $\text{NiCl}_2$  水溶液に浸漬した LA 加工綿布帛をクエン酸水溶液で洗浄したときの試料写真・測色値・浸漬前後の色差と  $\text{Ni}^{2+}$  吸着量  $v_{\text{Ni}}$ 。

試料	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 添加 / 40 °C 処理系			$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 無添加 / 132 °C 処理系		
	0	1	2	0	1	2
クエン酸洗浄 / times						
写真 (浸漬前)						
$L^*$	68.7	73.3	74.0	57.7	63.1	64.4
$a^*$	25.5	30.3	30.1	32.2	37.1	37.4
$b^*$	16.5	23.0	23.7	22.2	30.0	31.3
写真 ( $\text{NiCl}_2$ 水溶液浸漬後)						
$L^*$	61.5	64.2	65.0	48.9	51.9	52.9
$a^*$	24.0	27.0	26.9	29.8	32.2	32.4
$b^*$	-1.82	3.64	4.84	1.90	6.55	7.64
$\Delta E^*$	19.8	21.6	21.2	22.2	26.4	26.8
$v_{\text{Ni}} / 10^{-5}$ mol $\text{g}^{-1}$	1.4	0.97	0.86	0.70	0.54	0.43

(3) ②と③の方法で LA を固定した加工綿布帛を  $\text{Ni}^{2+}$  を吸着して変呈色した後にクエン酸水溶液で洗浄すると、その色が吸着前に戻り、再び  $\text{Ni}^{2+}$  に応答して色を変化させるようになることを見出した。表 2 に、③の方法で  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  を添加して 40 °C で LA 処理した綿布帛と  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  を添加せずに 132 °C で処理した綿布帛を、それぞれ  $\text{NaCl}_2$  水溶液に浸漬したときとその後クエン酸水溶液で洗浄したときの写真・測色値・ $\text{NaCl}_2$  水溶液浸漬前後の色差と  $\text{Ni}^{2+}$  吸着量を示す。この表より、加工布帛はクエン酸水溶液による洗浄でやや明るくはなっていくが  $\text{NaCl}_2$  水溶液浸漬前の色に戻り、再び  $\text{Ni}^{2+}$  に応答して色を変化させることがわかった。また、変呈色時の色差は処理時に  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  を添加せずに高温で行なった試料の方が大きく、 $\text{Ni}^{2+}$  の捕捉量は  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  添加系の方が多いたことが示された。

以上から、③の加工綿布帛では、クエン酸水溶液洗浄によっても  $\text{Ni}^{2+}$  の捕捉量はその吸着回数とともに微減していくが、LA 加工綿布帛はクエン酸水溶液によって再生できることがわかった。

(4) 本研究で得られた成果は世界的に本研究独自のものであり、金属アレルギー対策としての繊維加工に関する他の類似した研究結果は報告されていない。また、ハプテン金属イオンの捕捉・検知機能を同時に発揮させる機能を繊維に付与する手法の開発は、本研究のみの成果である。特に機能色素としてバイオカララントを用いたことは本研究の独創性を表している。

今後の展望として、これを実用化させるためには加工の最適条件を明らかにする必要がある。一方、安全性・獲得の容易性・持続的獲得の可能性などの点から本研究ではアリザリンやラッカイン酸といったバイオカララントに着目してこれを利用した。その結果、それぞれの特性の理解も進んだ。このことを踏まえ、さらに繊維材料などの機能加工に特異的な機能をもつバイオベースマテリアルを利用していき、その特長を活かした材料を生み出していくことが重要であると考えられる。そのために、バイオベースマテリアルについての基礎研究の推進が必要であるといえる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hideyuki Shima; Hidekazu Yasunaga	4. 巻 78(10)
2. 論文標題 Fibre Treatment Technique by Using Alizarin to Confer Functions of Scavenging and Detecting Hapten Nickel and Cobalt Ions upon Cotton Fabric for the Control of Metal Allergy Symptoms	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 178-183
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2115/fiberst.2022-0022	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 Hideyuki Shima; Michal Vik; Martina Vikova'; Hidekazu Yasunaga	4. 巻 80(5)
2. 論文標題 Fibre Treatment Technique by Using Laccic Acid to Confer Functions of Capturing and Detecting Hapten Metal Ions upon Fibre Materials for the Prevention of Metal Allergy Symptoms	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 117-130
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2115/fiberst.2024-0013	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 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 嶋 秀幸; 安永秀計
2. 発表標題 金属アレルギー疾患予防を目指したハプテン金属イオン捕捉・検知機能を繊維材料に付与するラッカイン酸加工 I. 処理法と特性評価
3. 学会等名 日本繊維機械学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hideyuki Shima; Hidekazu Yasunaga
2. 発表標題 Treatment Technique of Providing Cotton Fabrics with Function to Capture and Detect Metal Haptens for Preventing Metal Allergy and Evaluation of Treated Fabric Characteristics
3. 学会等名 Textile Research Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hideyuki Shima; Hidekazu Yasunaga
2. 発表標題 Treatment Technique of Providing Cotton Fabrics with Function to Capture and Detect Metal Haptens for Preventing Metal Allergy and Evaluation of Treated Fabric Characteristics II.
3. 学会等名 Textile Research Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 嶋秀幸; 安永秀計
2. 発表標題 金属アレルギー疾患予防を目指したハプテン金属イオン捕捉・検知機能を繊維材料に付与するラッカイン酸加工 II. 新規水系処理法と特性評価
3. 学会等名 染色化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 YASUNAGA, Hidekazu; SHIMA, Hideyuki
2. 発表標題 Novel Technique Treatment of Cotton with Laccase Aqueous Solution for the Prevention of Metal Allergy Symptoms
3. 学会等名 AUTEX 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金属イオン捕捉及び検知材の製造方法、金属イオン捕捉及び検知材、金属イオンの捕捉方法及び検知方法	発明者 安永秀計; 嶋秀幸	権利者 京都工芸繊維大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-199338	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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
---------	---------------------------	-----------------------	----

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			
チェコ	Technical University of Liberec			