体臭成分の繊維への収着挙動に及ぼす界面活性剤の影響に関する研究

Study on the Effect of Surfactant on Sorption Behavior of Body Odor on Fibers

2019 年　6 月

文化学園大学大学院
生活環境学研究科
山岸　理恵子
Rieko Yamagishi

Study on the Effect of Surfactant on Sorption Behavior of Body Odor on Fabrics

Abstract

In recent years, there has been increased concern regarding body odor among consumers. The causative agent of body odor is a volatile compound produced via the decomposition of an organic compound secreted on the skin from the eccrine, apocrine, and sebaceous glands by indigenous bacteria in the skin. Consumer feedback has revealed that the chemical substances responsible for such odors are sorbed in underwear, leading to unpleasant odor during long-term wear, and cannot be completely removed by washing. Hence, many laundry products and underwear with deodorizing effects have been developed to meet consumer needs.

However, there have been only a few basic studies on the mechanism underlying the sorption of body odor components onto clothes. Although there are reports on the mechanism underlying the sorption of malodorous components such as ammonia, hydrogen sulfide, acetic acid, acetaldehyde, and formaldehyde on various fibers, there has been no report on the sorption of body odor components on fibers.

This study aimed to clarify the sorption behavior of body odor components on fibers. The typical body odor components were vaporized and brought into contact with various textile fibers, and then, the sorption rates of these substances were measured. Based on the results, the interaction between the odorous substances and fibers during sorption was discussed. In addition, the effects of surfactants and softeners used when washing clothes on the sorption mechanism of odorous substances on fibers were investigated.

The results are as follows:

(1) A method for measuring the sorption rate of typical body odor components, isovaleric acid, isovaleraldehyde, pelargonic acid, and 2-nonenal, on various textile fibers was investigated. The measurement method for isovaleric acid and 2-nonenal was set with reference to the evaluation methods for deodorant properties defined by the Japan Association of Fiber Evaluation Technology Council. These odorous substances were vaporized and brought into contact with cotton, wool, nylon, and polyester in a glass Erlenmeyer flask. After a predetermined time, the concentrations of the odorous substances in the gas phase were analyzed by gas chromatography (GC). Since isovaleraldehyde and pelargonic acid are difficult to detect by GC, these odorous substances in the gas phase were extracted by solid phase micro extraction (SPME) and analyzed by GC.

(2) The sorption of odorous substances onto cotton was largely attributed to hydrogen bonding to the hydroxyl groups of cellulose, which is a component of cotton. It is suggested that the sorption of odorous substances on wool and nylon may involve not only ionic bonding to the terminal amino groups of the fiber, but also other sorption mechanisms. Since the polyester fibers have only a few reactive functional groups on the surface, the sorption rate of the odorous substances was the least. These results suggested that chemical processes such as ionic bonding to the functional groups on the fiber surface as well as physical processes such as Van der Waals binding to the hydrophobic part of the fibers acted as the driving forces for the sorption of the odorous substances on the fibers. The contribution of the physical and chemical processes to the sorption varied depending on the type of fiber. The polarity and hydrophobicity of the odorous substances influenced the sorption amount.

(3) The sorption rates of pelargonic acid, isovaleraldehyde, and 2-nonenal correlated with the solubility parameter (SP) of each fiber. However, isovaleric acid showed a low correlation due to its specifically high sorption rate on nylon, which suggested that it is impossible to explain the correlation based on the SP alone.

(4) Upon immersing the fibers in aqueous solutions of surfactants, the sorption rate of the odorous substances in vapor form changed.

The sorption rate of isovaleric acid on cotton and wool increased, while that on nylon decreased upon the immersion of these fibers in aqueous solutions of linear alkylbenzene sulfonate (LAS). Since LAS has a benzene ring, it has high polarity and shows strong interaction with the polar isovaleric acid. Since sorption of LAS on the fiber occurred first, followed by the binding of LAS with isovaleric acid, the sorption rate of isovaleric acid increased. Alternatively, LAS could block the sorption sites of isovaleric acid on the fibers, thereby reducing its sorption on the fibers.

Upon immersion of the fibers in aqueous solutions of sodium lauryl sulfate (SLS), the sorption rate of isovaleraldehyde increased. Since SLS has lower polarity than LAS, hydrophobic interaction with the aldehyde might be stronger than that with the polar fatty acid.

Immersion of the fibers in aqueous solutions of sodium laurate (C_{12}-Na) led to an increase in the sorption rate for isovaleraldehyde on cotton, nylon, and polyester. It is considered that C_{12}-Na formed metal soap by interacting with the metal ions in tap water; sorption of this soap on the fiber rendered the fiber surface hydrophobic and increased the sorption rate of the hydrophobic aldehyde on the fiber.

When the fibers were immersed in aqueous solutions of polyoxyethylene alkyl ether (AE), it was sorbed on cotton via its hydrophilic group; the hydrophobic group aided the sorption of

isovaleric acid, isovaleraldehyde, and 2-nonenal. AE was sorbed on wool via a hydrophobic bond, and isovaleric acid was thought to be sorbed via its hydrophilic group. AE treatment increased the sorption rate of isovaleraldehyde on polyester. AE was considered to show hydrogen bonding to the terminal hydroxyl and carboxyl groups of the polyester fiber, and isovaleraldehyde was sorbed to the alkyl chain of AE.

These results suggest that the surfactant contained in the laundry detergent differs in the state of sorption on the fiber depending on the fiber type, and as a result, the amount of odorous substances sorbed on the fiber changes.

(5) Pelargonic acid and 2-nonenal were less susceptible to the effects of the surfactants than isovaleric acid and isovaleraldehyde. Pelargonic acid has a high sorption rate on fibers other than polyester, so it is difficult to express the influence of the surfactant. The contribution of 2-nonenal to the sorption on fibers is greater for hydrophobic interactions than for polar interactions. Therefore, the sorption rate of 2-nonenal on fibers is lower than that for odorous substances that are more polar than 2-nonenal. The low sorption rate of 2-nonenal on fibers is did not change significantly by the surfactants.

(6) Upon immersing the fibers in aqueous solutions of the cationic surfactant *N, N*-distearoyloxyethyl-*N*-methyl, *N*-hydroxyethyl ammonium sulfate (TES) used in softeners, the sorption rates of isovaleric acid and isovaleraldehyde on cotton increased significantly, and this trend was notable for isovaleraldehyde. TES was sorbed on the fiber by the cationic hydrophilic group, and the sorption rate increased notably due to hydrophobic adsorption on the alkyl chain of TES.

(7) Since the pH of the TES aqueous solution was approximately equal to the isoelectric point of wool and nylon, the sorption rate of TES on wool and nylon was low. As a result, it is considered that the ionic interaction with TES was suppressed, and the sorption rate of the odorous substances onto the fiber was low. The sorption rate of the odorous substances on polyester did not change significantly due to the low sorption rate of TES on polyester.

(8) The influence of TES on the interaction between fibers and odorous substances was examined by focusing on the correlation between the SP of each fiber and the sorption rates of the various odorous components. No significant change was found in the correlation coefficient between the SP and the sorption rate under the TES and water treatment conditions. This suggests that the change in the physicochemical properties of wool, nylon, and polyester fibers due to TES treatment is small.

(9) The effect of sebum adhered to the fibers on the sorption of odorous substances differed with the fiber type. The sorption rate of odorous substances on polyester increased by the deposition of sebum fouling, which in turn was probably because the hydrophobic interaction between polyester and each odorous substance was strengthened through sebum fouling. The adhesion of sebum fouling significantly reduced the sorption rate of isovaleraldehyde on wool and nylon. The sorption of isovaleraldehyde on both fibers was inhibited because the sebum fouling partially blocked the sorption sites on the fibers. In addition, the change in the physicochemical properties of the fiber due to the adhesion of sebum fouling greatly influenced the affinity of pelargonic acid and isovaleraldehyde to the fiber.

(10) We attempted to explain the intermolecular interactions contributing to the sorption of odorous substances using the Hansen solubility parameter (HSP), based on which the SP is divided into the dispersion power term, polar term, and hydrogen bond term.

By examining the correlation between the sorption rate of odorous substances on various fibers and the constitutive parameters for the HSP, we found that the sorption of odorous substances is largely affected by the hydrogen bonding term. A simple regression equation was obtained from the hydrogen bonding term and sorption rate of odorous substances on water treatment fibers. Subsequently, this regression equation and the sorption rate of the odorous substances on the surfactant-treated fiber were used to estimate the change in the hydrogen bonding term due to the surfactant treatment. The change in the hydrogen bonding term reflects the change in the physicochemical properties of the fiber surface due to the sorption of the surfactant. From the change in the hydrogen bonding term, the sorption state of the surfactant on various fibers and the sorption behavior of odorous substances that were in contact with the surfactants sorbed on various fibers were discussed.

Based on the findings of this study, a method to measure the sorption rate of body odor components on fibers is established. Furthermore, it is found that the abovementioned sorption rate is affected by the type of fiber and odorous substance, surfactants used in detergents and softeners, and sebum fouling. Moreover, the interaction of the odorous substances with the fibers is related to the HSP of the fibers.

要旨

近年、清潔志向の高まりにより、若年者から高齢者までの幅広い年齢層において、体臭を気にする生活者が増えている。体臭または汗臭の原因物質は、エクリン腺、アポクリン腺および皮脂腺から皮膚上に分泌される有機化合物を皮膚常在菌が分解した結果生じる揮発性化合物である。こうした臭いは肌着に収着し、長期間の着用において衣類が臭い、洗濯では落としきれないという生活者の声が多く聞かれる。このため衣類の臭い対策ニーズに応えて、防臭効果を訴求した洗濯製品や防臭加工を施した肌着などが数多く開発されている。しかし、原因となる体臭成分が衣類の繊維に収着する機構について基礎的な検討事例は少なく、悪臭成分のアンモニア、硫化水素、酢酸、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドの各種繊維への収着性を検討した報告はあるものの、体臭を構成する臭気成分が繊維に収着する現象を検討した報告はない。

本研究では、体臭の繊維への収着に関する基礎的な知見を得ることを目的に、体臭を構成する各種臭気成分を気相系で繊維と接触させて収着量を測定し、収着における臭気成分と繊維との相互作用について検討を行った。また、衣類を洗濯する際に使用する洗剤や柔軟剤の界面活性剤が繊維への臭気成分の収着機構に及ぼす影響について検討した。その結果、以下の点が明らかとなった。

(1) 体臭成分として選定したイソ吉草酸、ペラルゴン酸、イソバレルアルデヒドおよび2-ノネナール（以下ノネナール）の繊維に対する収着率を測定する方法を検討した。イソ吉草酸およびノネナールの収着率の測定は社団法人繊維評価技術協議会が定める消臭繊維製品認証基準を参考にガラス製三角フラスコ内で臭気成分と繊維を気相接触させ、所定時間後に気相中の臭気成分濃度をガスクロマトグラフ（以下 GC）によって分析した。イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸は同様にガラス製三角フラスコ内で臭気成分と繊維を気相接触させるが、気体中のこれらの臭気成分を GC で検出することが難しいため、固相マイクロ抽出（Solid Phase Micro Extraction：SPME）法で気相中の臭気成分を抽出してから、GC で分析することで信頼性のある収着率を得られることがわかった。

(2)綿に対する臭気成分の収着には、綿の構成分子であるセルロースの水酸基への水素結合が大きく寄与し、ウール、ナイロンへの臭気成分の収着には、繊維の末端アミノ基へのイオン結合だけでなく、他の収着機構が関与している可能性が示唆された。ポリエステルは、繊維表面に反応性が高い官能基が殆ど存在しないため臭気成分の収着率は最も低い値を示した。以上のことから各種繊維への臭気成分の収着には、繊維の

官能基へのイオン結合等の化学的相互作用と、繊維の疎水部分へのファンデルワールス結合等の物理的相互作用が寄与しており、各作用の収着への寄与の大きさは、繊維の種類によって異なることがわかった。

(3) 各種繊維に対する臭気成分の収着率が異なる点について、各繊維の溶解度パラメータ（SP 値）を用いて検討したところ、ペラルゴン酸、イソバレルアルデヒドおよびノネナールの収着率は SP 値との間に相関が認められたが、イソ吉草酸はナイロンへの収着率が特異的に高いために相関が低く、SP 値だけでは相互作用を説明できないことがわかった。

(4)洗剤用の界面活性剤水溶液に繊維を浸漬することにより、気相系における臭気成分の収着率が変化する。直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）処理により、綿およびウールへのイソ吉草酸の収着率は増加し、ナイロンへの収着率は減少した。LAS はベンゼン環を有しているために極性が強く、先に繊維に収着することで、綿およびウールにおいては LAS を介してイソ吉草酸の収着率が増加し、ナイロンにおいては LAS が収着座席を塞ぐことで、イソ吉草酸の繊維への収着率が減少したと考えられる。ラウリル硫酸ナトリウム（SLS）処理の場合、イソバレルアルデヒドの収着率が増加しており、これは SLS が LAS よりも極性が小さいため、極性物質である脂肪酸系の臭気成分との相互作用よりも、アルデヒド系の臭気成分との疎水的相互作用の方が強く現れた結果と言える。脂肪酸ナトリウム（C_{12}-Na）処理の場合は綿、ナイロン、ポリエステルへのイソバレルアルデヒドの収着率が増加した。C_{12}-Na は水道水中の金属イオンにより金属石けんを形成することで繊維の表面を疎水化し、疎水性のアルデヒドの収着率が増加したと考えられる。ポリオキシエチレンアルキルエーテル（AE）処理では、綿に対して AE は親水基によって収着し、その疎水基部分を介してイソ吉草酸、イソバレルアルデヒドおよびノネナールの収着率が増加したと考える。ウールに対して AE は疎水結合で収着し、その親水基部分を介してイソ吉草酸の収着率が増加したと考える。ポリエステルでは、AE 処理によりイソバレルアルデヒドの収着率が増加した。ポリエステル繊維の末端基である水酸基およびカルボキシル基に水素結合した AE を介し、イソバレルアルデヒドが疎水収着をした結果と考えられる。これらの結果から、衣料用洗剤に含まれる界面活性剤は種類によって繊維への収着状態が異なり、このため収着する臭気成分の増減が変化することがわかった。

(5) 臭気成分の中でペラルゴン酸とノネナールは、比較的に界面活性剤の影響を受けにくかった。ペラルゴン酸はポリエステル以外の繊維への収着率が高いため、界面活性剤による影響が発現しにくかったものと考えられる。一方、ノネナールについては、繊維への収着機構において極性収着よりも疎水的相互作用の寄与が非常に大きいため、

ノネナールよりも極性の大きい臭気成分と比較すると全般的に繊維への収着率が低く、その傾向は繊維に収着した界面活性剤を介しても変わらないことがわかった。

(6)　柔軟仕上げ剤に使用されるカチオン界面活性剤であるN,N-ジステアロイルオキシエチル-N-メチル, N-ヒドロキシエチルアンモニウムサルフェート（TES）で処理した場合、綿へのイソ吉草酸、イソバレルアルデヒドの収着率が有意に増加し、特にイソバレルアルデヒドの収着率は大きく増加した。TESはカチオン性親水基によって繊維に収着しており、臭気成分はTESのアルキル鎖部分への疎水収着により収着率が有意に増加することがわかった。

(7)　ウール、ナイロンについては、TES水溶液のpHがウールおよびナイロンの等電点とほぼ等しかったことから繊維の実効電荷が小さくなり、その結果、TESとのイオン性相互作用が抑制され、繊維へのTESの収着率が低く抑えられたと考えられる。ポリエステルについては、TESとの相互作用が弱く、TESの収着量が少ないために、臭気成分の収着率に大きな変化が生じなかったと言える。

(8)　TES処理が繊維と臭気成分の相互作用に及ぼす影響について、各繊維のSP値と各種臭気成分の収着率との相関に着目して検討したところ、SP値と収着率の相関係数はTES処理系列と水処理系列の2条件の間で、大きな変化は認められなかった。このことは、ウール、ナイロン、ポリエステルの繊維ではTES処理による繊維の物理化学的特性値の変化が少ないことを示唆しており、TESの綿以外の繊維への収着量が少ないため、臭気成分の各繊維への収着率に大きな変化が現れなかったことを裏付けている。

(9)　繊維に付着した汚垢が臭気成分の収着に及ぼす影響は、繊維の種類で異なり、ポリエステルへの各種臭気成分の収着率は、モデル汚垢の付着により増加することが明らかになった。これはポリエステル繊維と各臭気成分との疎水性相互作用が、モデル汚垢を介して強まったためと考える。ウールおよびナイロンでは、モデル汚垢の付着により、イソバレルアルデヒドの収着率が有意に減少していた。これはモデル汚垢によって収着座席の一部が塞がれた結果、イソバレルアルデヒドの両繊維への収着が阻害されたためと考えられる。また、モデル汚垢を付着させた繊維および未処理繊維のSP値と各種臭気成分の収着率の相関性からは、モデル汚垢の付着によって繊維表面の物理化学的特性値が変化し、それがペラルゴン酸およびイソバレルアルデヒドと繊維との親和性に大きな影響を及ぼしていることが示唆された。

(10)　溶解度パラメータ（SP値）を分散項、極性項、水素結合項に分割したHansen

溶解度パラメータ（HSP）を用いて、臭気成分の繊維への収着に寄与する分子間相互作用についての説明を試みた。各種繊維への臭気成分の収着率と HSP の構成パラメータとの相関性を検討したところ、臭気成分の収着には HSP の 3 つの要素のうち、水素結合項が大きく影響していることがわかった。続いて、水処理繊維への臭気成分の収着率と水素結合項から得られた単回帰式と、界面活性剤処理繊維への臭気成分の収着率を用いて、繊維への界面活性剤処理による水素結合項の変化量を推算した。水素結合項の変化量は、界面活性剤の収着による繊維表面の物理化学的性質の変化を反映していると考え、ここから各種繊維への界面活性剤の収着状態と、さらに臭気成分が接触したときの収着挙動について考察した。

本研究から、体臭成分の繊維に対する収着率を測定する方法を確立したとともに、臭気成分の繊維への収着率は繊維の種類や臭気成分、衣類の洗濯に用いる界面活性剤および柔軟剤に用いられる界面活性剤、および汚垢の付着によって影響を受けることが分かり、繊維の Hansen 溶解度パラメータと関係することがわかった。

目次

第 1 章　序論

1.1　研究背景および目的　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1

引用文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3

第 2 章　臭いと繊維の関係

2.1　体臭　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・4

2.1.1. 体臭の定義

2.1.2. 体臭の発生機構

2.1.3 年齢による体臭の変化

2.2　体臭の抑制方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・13

2.2.1　臭気成分の発生抑制

2.2.2　臭気成分の無臭化

2.3　繊維の種類と物理化学的特性　・・・・・・・・・・・・・・・・・15

2.3.1　綿

2.3.2　ウール

2.3.3　ポリエステル

2.3.4　ナイロン

2.4　臭気と繊維の相互作用　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・18

2.4.1　臭気成分と繊維間の界面現象

2.4.2　臭気成分と繊維間の相互作用に関する先行研究

引用文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20

第 3 章　実験方法の検討

3.1　目的　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22

3.2　実験　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22

3.2.1　試料

3.2.2　試験方法

3.2.3　測定結果の 95%信頼区間の確認

3.3　結果　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・26

3.3.1　臭気成分の添加条件の検討

3.3.2　臭気成分の暴露時間の検討

3.3.3　イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の添加濃度の検討

3.3.4　母平均の 95%信頼区間
3.4　結論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・29
引用文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・31

第 4 章　各種繊維に対する臭気成分の収着
4.1　目的　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32
4.2　実験　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32
4.2.1　試料
4.2.2　試験方法
4.3　結果　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・33
4.4　考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
4.5　結論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・37
引用文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・39

第 5 章　臭気成分の繊維への収着に及ぼす界面活性剤の影響
5.1　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・40
5.2　実験　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・40
5.2.1　試料
5.2.2　試験方法
5.3　結果　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43
5.3.1　界面活性剤が臭気成分の各種繊維への収着に及ぼす影響
5.4　考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45
5.4.1　界面活性剤が繊維と臭気成分との相互作用に及ぼす影響
5.4.2　直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムが臭気成分の各種繊維への収着に及ぼす影響
5.4.3　ラウリル硫酸ナトリウムが臭気成分の各種繊維への収着に及ぼす影響
5.4.4　ラウリン酸ナトリウムが臭気成分の各種繊維への収着に及ぼす影響
5.4.5　アルコールエトキシレートが臭気成分の各種繊維への収着に及ぼす影響
5.4.6　解析方法の妥当性
5.5　結論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・54
引用文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・56

第 6 章　臭気成分の繊維への収着に及ぼす柔軟仕上げ剤の影響

6.1　目的　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・57
6.2　実験　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・57
6.2.1　試料
6.2.2　試験方法
6.2.3　統計解析
6.3　結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・60
6.4　結論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・62
引用文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・64

第 7 章　汚垢の付着が臭気成分の繊維への収着に及ぼす影響
7.1　目的　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・65
7.2　実験　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・65
7.2.1　試料
7.2.2　試験方法
7.3　結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・68
7.4　結論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・70
引用文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・72

第 8 章　Hansen 溶解度パラメータを用いた臭気成分と繊維の相互作用に寄与する因子の分析
8.1 目的　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・73
8.2　方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・74
8.2.1　繊維の HSP の算出
8.2.2　HSP による繊維と臭気成分の相互作用の解析
8.3　結果および考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・77
8.3.1　繊維への臭気成分の収着に寄与する分子間相互作用の解析
8.3.2　界面活性剤で処理した繊維と臭気成分の収着に寄与する分子間相互作用
8.4　結論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・98
引用文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・99

第 9 章　結論
9.1　結論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・100

謝辞

第 1 章

序論

１．序論

1.1　研究背景および目的

近年、清潔志向の高まりにより、若年者から高齢者までの幅広い年齢層において、体臭を気にする生活者が増えており、2011 年の調査では 10-60 代の男女（n=1348）の約 2/3 が「自分の体臭が気になる」と回答している [1)]。また温暖化による真夏日の増加などの環境変化や節電による弱冷房で発汗する機会が多くなったことに加え、夏だけでなく冬も朝晩の寒暖差、室内外の温度差の拡大、肌への密着性の高い機能性インナーの着用などにより発汗する機会が増えたことが、臭い対策ニーズの高まりに拍車をかけている。

体臭または汗臭の原因物質は、エクリン腺、アポクリン腺および皮脂腺より皮膚上に分泌される有機化合物を皮膚常在菌が分解した結果生じる揮発性化合物である。体臭を構成する代表的な成分として、酢酸やイソ吉草酸、ペラルゴン酸などの脂肪酸の他、イソバレルアルデヒドや加齢臭として知られるノネナールなどのアルデヒド類がある。こうした臭気成分が肌着に収着し、長期間の着用において衣類が臭い、洗濯では落としきれないという生活者の声が多く聞かれる。

洗剤メーカーの 2018 年の調査によると、衣料用洗剤を購入する際の購入重視点のランキング（複数回答、20-50 代女性、n=1400）は、1 位の『汚れ落ちがよい』（75%）に続き、2 位に『ニオイが落ちること』（48%)、3 位は臭いに関する『生乾き臭がないこと』（42%）と、『ニオイが落ちること』を重視する生活者がほぼ半数を占めており、5 年前と比べて約 1.4 倍増加している [2)]。また、衣類の臭い対策として柔軟仕上げ剤を使用する傾向が高まり、2018 年の柔軟仕上げ剤の市場は 970 億円を超える規模であるが、そのうち防臭・消臭機能が高いタイプが約 4 割を占めている [3)]。

こうした衣類の臭い対策ニーズに応えて、防臭・消臭効果を訴求した洗濯製品や防臭・消臭加工を施した肌着などが数多く開発されている。洗濯製品の分野では、臭いの原因となる有機性汚れに対する洗浄力や繊維に付着した細菌の殺菌効果を高めた洗剤が提供されている。柔軟仕上げ剤では、不快な臭いに類似した香料で不快臭をカバーしたり、不快臭を良い香りの構成成分として取り込む香料を利用するマスキング技術が活用されている例が多い。消臭加工繊維は、各メーカーから数多くのブランドが市場に提供されており、各社が様々な技術を活用している。具体的には、臭気分子を微多孔質体に吸着によって閉じ込める物理的消臭法や、化学反応によって不快な臭いを無臭化する化学的消臭法、生体酵素と類似の作用をする人工酵素を利用して無臭化するバイオミメティック法などがあり、これらを複合した加工方法が多い [4)]。

しかしながら、不快臭の原因となる体臭成分が衣類の繊維に収着する機構についての基礎的な検討事例は少なく、悪臭成分のアンモニア、硫化水素、酢酸、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドの各種繊維への収着性を検討した報告はあるものの、体臭を構成する臭気成分が繊維に収着する現象を検討した報告はない。大迫 [5)] は、繊維への臭気成

分への吸着に影響する因子として、繊維の含水量の他、臭気成分の分子の大きさと極性、繊維の単位表面積、繊維材質の表面電荷等を挙げているが、詳細については明確でないとしている。各種繊維への臭気成分の収着機構を明らかにするには、それぞれの物理化学的特性から気相中における相互作用を論じる必要があると考えられる。

本論文では、体臭の繊維への収着に関する基礎的な知見を得ることを目的に、体臭を構成する各種臭気成分を気相系で繊維と接触させて収着量を測定し、収着における臭気成分と繊維との相互作用について検討を行う。また、衣類を洗濯する際に使用する洗剤や柔軟剤の界面活性剤が繊維への臭気成分の収着機構に及ぼす影響について検討する。本検討により得られる結果は、「衣服を臭わせず快適に着用するための被服管理」を考えるにあたり、有用な知見を与え得るものと考える。

＜参考文献＞
1) 株式会社ヒューマ プレスリリース（平成 23 年 9 月 9 日発行),「体臭に対する意識と対策について」(2011)
https://www.huma.co.jp/topic/enquete_bodyodor.html （2019.4.15 参照）
2) ライオンプレスリリース（令和元年 6 月 6 日発行），「史上初！全部無臭化洗浄超コンパクト衣料用液体洗剤『トップ スーパーＮＡＮＯＸナノックスニオイ専用』新発売」(2019)
3) ライオンプレスリリース（令和元年 6 月 6 日発行）,「洗濯物たっぷりでもニオイを生ませない“特別に濃い”ソフラン誕生、衣料用柔軟仕上げ剤『ソフラン プレミアム消臭 洗濯物が多いおうち専用』新発売」(2019)
4) 今西修三, 繊維の消臭加工, 繊維工学, **54**(11), p.434-443 (2001)
5) 大迫政浩, 住環境におけるニオイとストレス —衣服等に関する話題を含めて—, 繊消誌, **36**(2), p.201-207 (1995)

第 2 章

臭いと繊維の関係

2.1 体臭

2.1.1. 体臭の定義

体臭とは、医学的な定義はされていないが、一般にヒトの身体より発せられる臭気の総称とされる。体臭の発生部位は、主に頭皮、口腔、ワキ、体幹、足であり、それぞれ臭気の質と原因物質が異なっている。各体臭の主要因物質[1-7]を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 Main factor substances of body odor according to body part [1-7]

body part	Main factor substances of odor
Scalp	Diacetyl, Lower fatty acid, Aldehydes
Oral cavity	Methyl mercaptan, Hydrogen sulfide, Dimethyl sulfide
Axilla	Pelargonic acid, Capric acid, 3-Methyl-2-hexenoic acid, Vinyl ketones
Torso	Pelargonic acid, 2-nonenal
foot	Isovaleric acid, Isovaleraldehyde

生活者が体臭についてどの部位を気にしているかを調査した結果、Table 2.2[8] に示すように、1 位がワキ、2 位が足となっている。これらの部位は衣服に近いことから、体臭が衣服に収着して問題となる可能性が考えられる。そこで、本研究では首から下の部位に発生する体臭、すなわちワキ、足、体幹部分に発生する臭気成分について論じる。

Table 2.2 Investigation result of body odor to be worried about[8]

質問：ご自分のどの部分の臭いが気になりますか？（※複数回答）

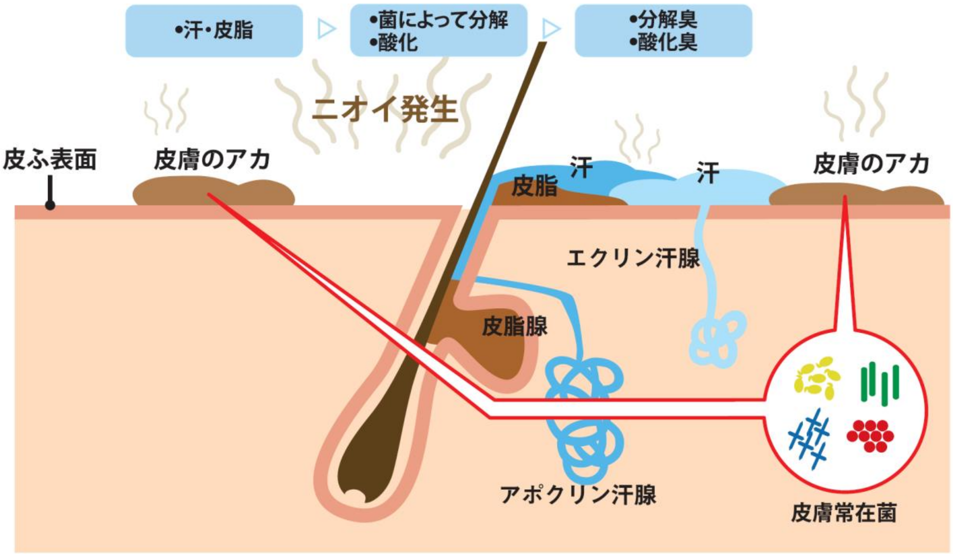
	全体	女性	男性
わき	54.9%	57.9%	48.2%
足	43.3%	42.8%	44.2%
頭皮	37.7%	40.7%	31.3%
首筋	13.4%	11.5%	17.8%
気にならない	12.5%	12.2%	13.2%
その他	9.2%	10.0%	7.4%
わからない	5.6%	4.7%	7.6%

出典：株式会社ヒューマ調べ　「体臭に対する意識と対策について」より作表
調査実施期間：平成 23 年 5 月 6 日～7 月 7 日　10-60 代男女　n=1348

2.1.2. 体臭の発生機構

体臭の主な原因物質は、エクリン腺、アポクリン腺および皮脂腺から皮膚上に分泌さ

れる汗や皮脂に含まれる有機化合物が、皮膚常在菌によって分解したり、あるいは紫外線等により酸化されたりして生じた揮発性化合物である（Fig. 2.1）。



出典：ライオン株式会社　2014 年 8 月発行報道用基礎資料
「「世代臭」　その発生メカニズムと対策のポイント」

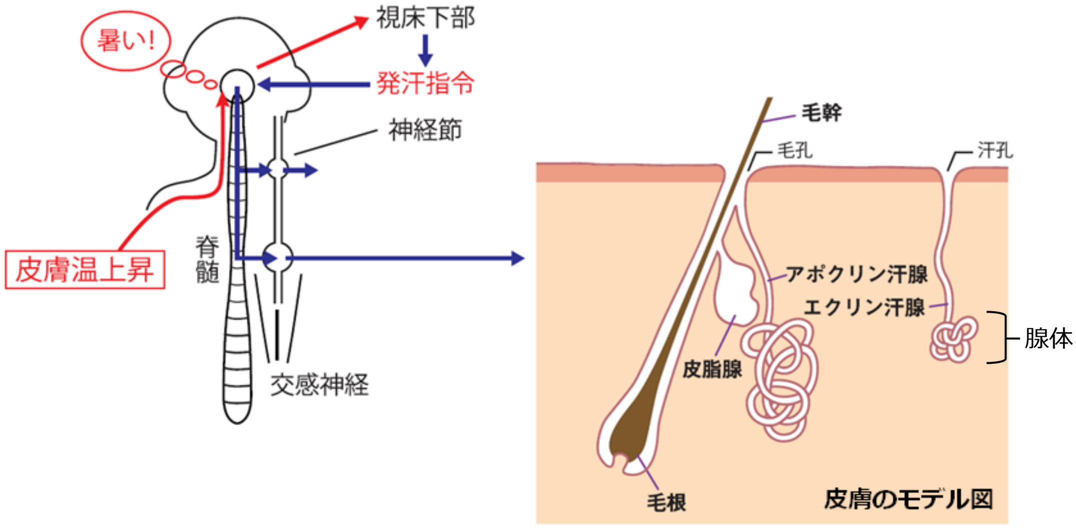
Fig. 2.1 Mechanism of body odor generation

(1) 汗由来の臭気

ヒトの汗腺にはエクリン腺、アポクリン腺の 2 種類があり、それぞれ役割と分泌する汗の成分、分泌のメカニズムが異なっている [9)]。

エクリン腺から分泌される汗は体温を調節する役割を持つ。発汗は体温を下げるのに最も効率的な手段であり、皮膚表面に分泌された汗が蒸発することで、気化熱により熱を逃がすことができる。こうした体温調節のための発汗は「温熱性発汗」と呼ばれており、そのメカニズムは以下の通りである。

脳の視床下部には体温調節中枢があり、健康な時は深部体温が 37℃近辺に保たれるように働いている。皮膚に存在する温受容器が温度の上昇を感じると、その情報が脳に伝わり、視床下部から「発汗指令」が出される。これが脊髄を経由し神経節に伝わり、汗腺をコントロールする交感神経を興奮させ、さらにこの信号が発汗神経の末端から放出されたアセチルコリンによってエクリン腺に伝達され、発汗が起こる（Fig. 2.2）。

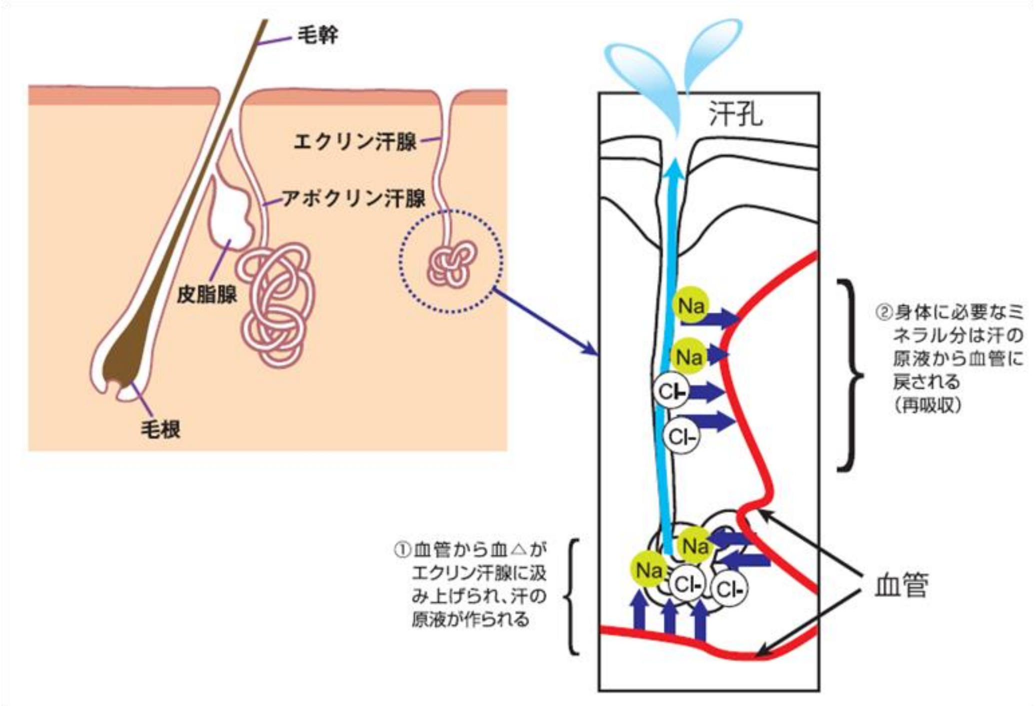


出典：ライオン株式会社　2014 年 8 月発行報道用基礎資料
「「世代臭」　その発生メカニズムと対策のポイント　」

Fig. 2.2 Mechanism of thermal sweating[13)]

エクリン腺はヒトではほとんど全身に分布し、この腺が存在しないのは、口唇や目蓋、陰部の粘膜や爪床等のわずかな部位に限られている。エクリン腺は一本の管の一端が糸屑を丸めたような形をとる管状腺である。その底部の糸まり状に絡んだ部分の腺体は、汗の原液である前駆汗を生成する分泌管と汗を皮膚面に運ぶ導管の初期部分である曲導管から成る。導管はその後まっすぐ表皮に向かい、表皮内で左巻き螺旋状の表皮内導管となり、皮膚の表面に漏斗状に開口して汗孔を形成している。

発汗指令がエクリン腺に伝わると、分泌管の腺細胞が細胞外にあるカルシウムイオンを細胞内に引き込む。これによってナトリウムイオンとカリウムイオンを巻きこんだ複雑な過程が働き、腺細胞内の浸透圧が高くなって血漿が細胞内に引き込まれ、前駆汗が生成される。そのため前駆汗は血漿とほぼ同じ塩分濃度をもつことになる。この前駆汗が導管を通過する間に、身体に必要なナトリウムイオンや塩素イオンは血管に再吸収され、残った水分が汗となって汗孔から排出される（Fig. 2.3）。



出典：ライオン株式会社　2014 年 8 月発行報道用基礎資料
「「世代臭」 その発生メカニズムと対策のポイント 」

Fig. 2.3 Mechanism of sweat formation in the eccrine gland[13)]

汗孔から排出される汗の 99%は水分であるが、血漿由来の電解質や有機化合物が微量に含まれている（Table 2.3）。このうちカリウムイオンは血漿よりもやや高い濃度で汗に含まれるが、これは前駆汗が導管を通過する際にナトリウムポンプによってナトリウムイオンとの交換でカリウムイオンが分泌されるためである。有機化合物では尿素やアンモニア、乳酸が血漿よりも汗中に多く含まれる。このうち尿素についてはなぜ血漿よりも高濃度になるのかは明らかになっていない。アンモニアの場合、血漿中ではグルタミン酸と結合した形で存在しているが、汗腺で分解されて再びアンモニアが遊離するものとされている。汗中の乳酸は血漿から汗腺に取り込まれて汗中に出てきたものではなく、汗腺の細胞の中でブドウ糖から生成されたものとみられている。

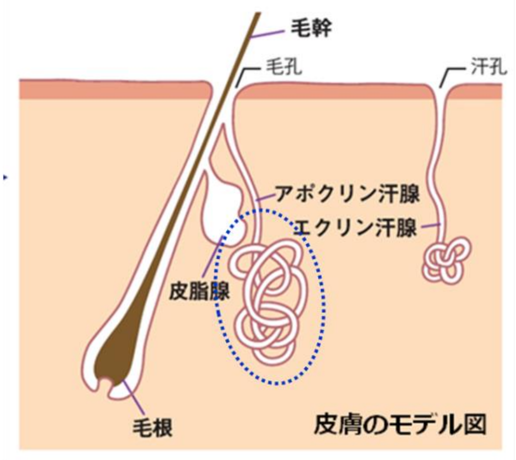
なお、導管が塩分を血管に再吸収させる能力には限界がある。発汗が多くなると前駆汗が導管を素早く通り抜けてしまうため、多量のナトリウムイオンや塩素イオンが再吸収を免れてしまい、汗の塩分濃度が上がることになる。また激しい運動中には血漿中のアンモニア濃度が安静時の数倍にもなるため、汗中のアンモニア濃度もそれに応じて高くなる。これらが、体臭の原因となることがある。

Table 2.3　Main component of sweat secreted from eccrine gland and plasma concentration of the component [9)]

	汗	血漿
ナトリウム	30～120	142
塩素	10～100	102
カリウム	5～35	4
カルシウム	0.5～10	5
重炭酸	0～＞30	26
アンモニア	＜2～6	0.03
尿素	12～27	4
乳酸	8～40	1

汗は変動範囲を、血漿は標準値を示す　（mM/L）

ヒトの汗腺には、エクリン腺のほかにもう一つ、アポクリン腺という汗腺が存在する。エクリン腺がほぼ全身に分布するのに対し、アポクリン腺は腋窩、陰部、乳輪、目蓋、外耳道、鼻翼、鼻前庭などの一部の皮膚に限定して存在する。最もよく発達している部位は腋窩だが、この部位のアポクリン腺は子どもではまだ働いておらず、思春期に近づいてから分泌活動が始まる。アポクリン腺が存在する部位のほとんどには濃い体毛が見られる。つまり、ヒトへの進化の過程で体中に生えていた剛毛が退化するとともに、アポクリン腺もエクリン腺に進化し、わずかに剛毛が残る部位にアポクリン腺も残っていると考えられている。ほとんどのアポクリン腺は毛孔に付随しており、エクリン腺の導管が皮膚面に直接開口しているのに対し、アポクリン腺の導管は毛孔の中に開口している（Fig. 2.4）。



出典：ライオン株式会社　2014 年 8 月発行報道用基礎資料
「「世代臭」 その発生メカニズムと対策のポイント 」

Fig. 2.4 Model of apocrine gland [13)]

エクリン腺から分泌される汗は、そのほとんどが水分であるのに対し、アポクリン腺から分泌される汗は、タンパク質、炭水化物、脂質、糖質、アンモニア等の他、リポフスチンという色素が含まれている。エクリン腺から分泌される汗が体温調節の役割を担うのに対し、アポクリン腺から出る汗の役割はよくわかっておらず、フェロモン分泌機構の名残であるとも考えられている。 アポクリン腺の分泌管にある腺細胞では汗がゆっくりと絶えず作られており、感情の高ぶりや強い感覚刺激を受けたとき、アドレナリン作動性の交感神経が興奮し、分泌管にある筋上皮細胞が収縮することで汗が押し出される。1 個のアポクリン腺が刺激されて分泌する汗の量は 0.001mL とわずかであり、1 回分泌活動をした後には 24～48 時間刺激に応じない時期がある。

エクリン腺の汗もアポクリン腺の汗も、分泌された直後はほぼ無臭であるが、汗に含まれる成分が皮膚の常在菌により分解されることで臭気成分が発生する。特に有機物を多く含むアポクリン腺の汗は常在菌に分解されることで独特な臭気を発し、これがいわゆる“わきが”の原因ともなる。皮膚の細菌叢としては好気性球菌、好気性ジフテロイド、嫌気性ジフテロイド、表皮ブドウ球菌や酵母、グラム陰性菌などがあり、わきがの強い臭いは好気性ジフテロイドであるコリネバクテリウムが主として関わっているとされている。

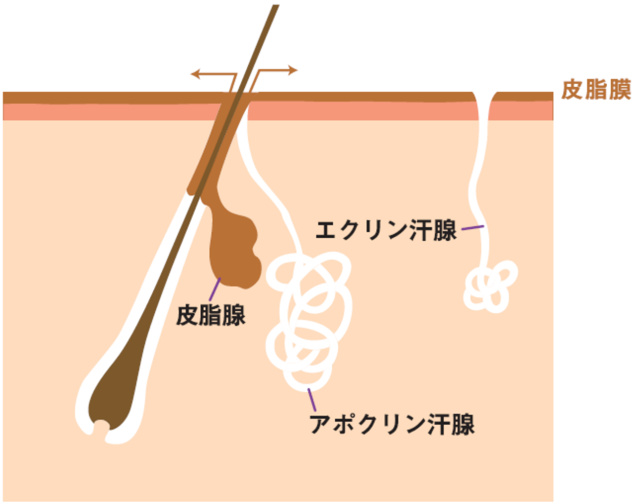
(2) 皮脂由来の臭気

皮脂は、狭義では皮脂腺由来の脂質を指すが、広義では皮脂腺由来脂質とケラチノサイト（表皮角化細胞）由来の脂質が混じった、皮膚表面に存在する脂質を指す。皮脂腺由来脂質には、トリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリド、遊離脂肪酸、スクワレン、ワックスエステルが、またケラチノサイト由来脂質にはコレステロール、コレス

テロールエステルがある。皮脂は皮膚表面で汗と混じり合い、皮脂膜を形成する。この皮脂膜には、皮膚の水分保持作用や殺菌作用、外因性刺激の緩和作用など皮膚を保護する重要な役割があると考えられている。

皮脂腺由来の脂質は皮脂量の約 95%を占めている。皮脂腺の大部分はアポクリン腺と同じく毛孔に付随しているが、一部は表皮および粘膜に導管が直接開口している（Fig. 2.5）。

皮脂腺から分泌される皮脂の組成は大部分がトリグリセライド、ワックスエステル、スクワレンであるが、これらの成分のうち、トリグリセライドやワックスエステルの一部は、毛孔を通って皮膚表面に排出される過程で皮膚常在菌等に由来する酵素によって加水分解され、遊離脂肪酸となる。遊離脂肪酸の構成については個人差が非常に大きいが、パルミチン酸、パルミトレン酸、オレイン酸が比較的多く、これら 3 種で全脂肪酸中の約 60%を占める。



出典：ライオン株式会社　2014 年 8 月発行報道用基礎資料
「「世代臭」　その発生メカニズムと対策のポイント　」

Fig. 2.5 Model of sebaceous gland [13)]

皮脂腺は、手掌ならびに足底を除く全身の皮膚と一部の粘膜に分布しており、皮膚に存在する脂腺は毛包に付属している。表皮に直接開口する独立脂腺は、口唇、乳輪、肛門、目蓋などに分布している。

皮脂腺がよく発達している部位は、頭部では、頭頂、前額、眉間、鼻翼、鼻唇溝といったいわゆる T ゾーン、身体では胸骨部、肩甲骨間部、腋、外陰部、臍の周囲などである（Fig. 2.6）。これらの部位は脂漏部位と呼ばれ、通常、皮膚における脂腺の数は 100 個/cm^2 以下であるのに対し、脂漏部位では 400～900 個/cm^2 と多くなり、皮脂腺も大きいため、皮脂量も多くなる。そのため、皮脂由来の臭気は衣服のこの部位に収着しやす

い。

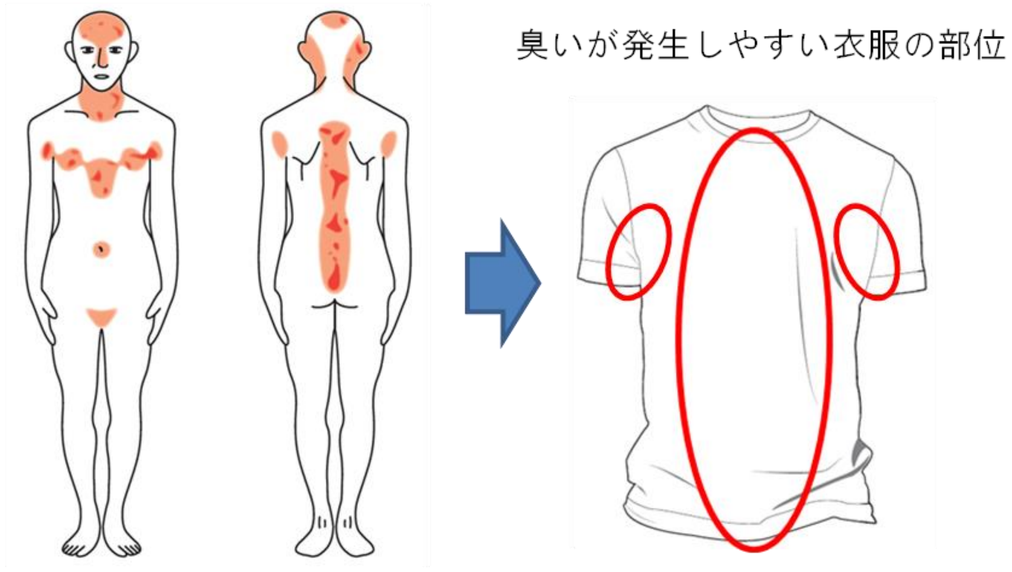
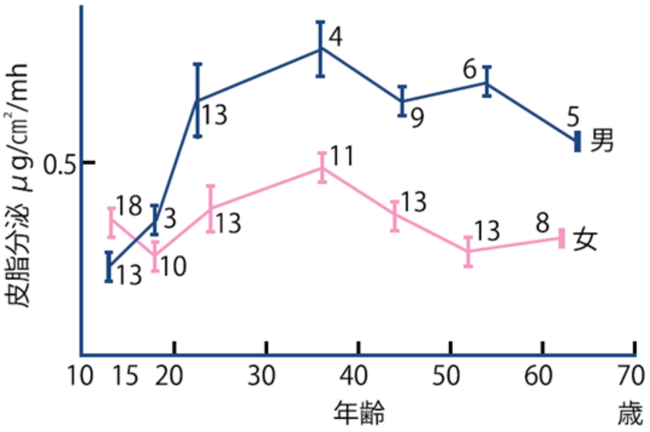


Fig. 2.6 Body parts with high sebum secretion [13)]

皮脂量には大きな個人差があるとともに、皮脂量に影響する因子としては、性、年齢、部位などがある。このほかに食事、ホルモン、生体リズム、体温、気温などにも影響されることが知られている。皮脂腺由来の皮脂は、個人差、部位差が大きいが、2.0～0.1 mg/cm^2・min 程度排出され、皮表には通常 0.4～0.05 mg/cm^2 程度の皮脂量が存在するという。

皮脂を原因とする体臭成分として、加齢に伴って発生するペラルゴン酸と 2-ノネナールが知られている。これらは加齢に伴い分泌される皮脂の成分が変化することで生じる。

ペラルゴン酸は炭素鎖長 9 の飽和脂肪酸であり、「使い古した食用油に似た不快な臭い」を持つ。皮脂の酸化による「30 代男性特有のにおい」として、2008 年に特定された [10)]。皮脂が酸化される要因としては、紫外線などの外的なものや、ストレス・生活習慣の乱れなどによる内的なものがある。特に 30 代男性は皮脂分泌量がピークとなる [11)] ので、酸化が顕著だと言われている（Fig. 2.7）。ペラルゴン酸由来の臭気の発生部位は脂漏部位である胸、背中、首周りである。



出典：W. J. Cunliffe, J.A.Cotterill, The acnes, p.283(1975）から作図

Fig. 2.7 Sebum secretion by sex and age

2-ノネナールは、不飽和アルデヒドの一種であり、油臭くて青臭いニオイを有する。資生堂により中高年に特有の体臭成分、いわゆる「加齢臭」の原因物質として 1999 年に特定された [12]。2-ノネナール発生のメカニズムについては，皮脂中に存在するパルミトオレイン酸が、過酸化脂質によって酸化あるいは皮膚常在菌によって分解されることによるものである。

また飯田ら [6] は、汗に含まれる鉄分が触媒となって皮脂中の不飽和脂肪酸が酸化され、ツンとした臭気を発するビニルケトン類が生成されることを報告している。

2.1.3 年齢による体臭の変化

体臭は年齢によっても変化することが一般に知られている（Fig. 2.8)。子どもの体臭はエクリン腺からの汗に由来する、ツンとする臭いが主であるが、思春期になりアポクリン腺と皮脂腺の活動が始まると体臭が強くなり、臭気の質も複雑化する。30 代では、皮脂成分が酸化したペラルゴン酸が新たにニオイの原因物質となる。さらに年齢を重ねると、いわゆる加齢臭と呼ばれる「梅雨時のかびた古本のような臭い」と形容される独特の臭気が発生する。加齢臭の原因物質は 2-ノネナールであり、この物質は 40 代後半から徐々に増え始め、50 代～60 代にかけて一気に増加する傾向がある。

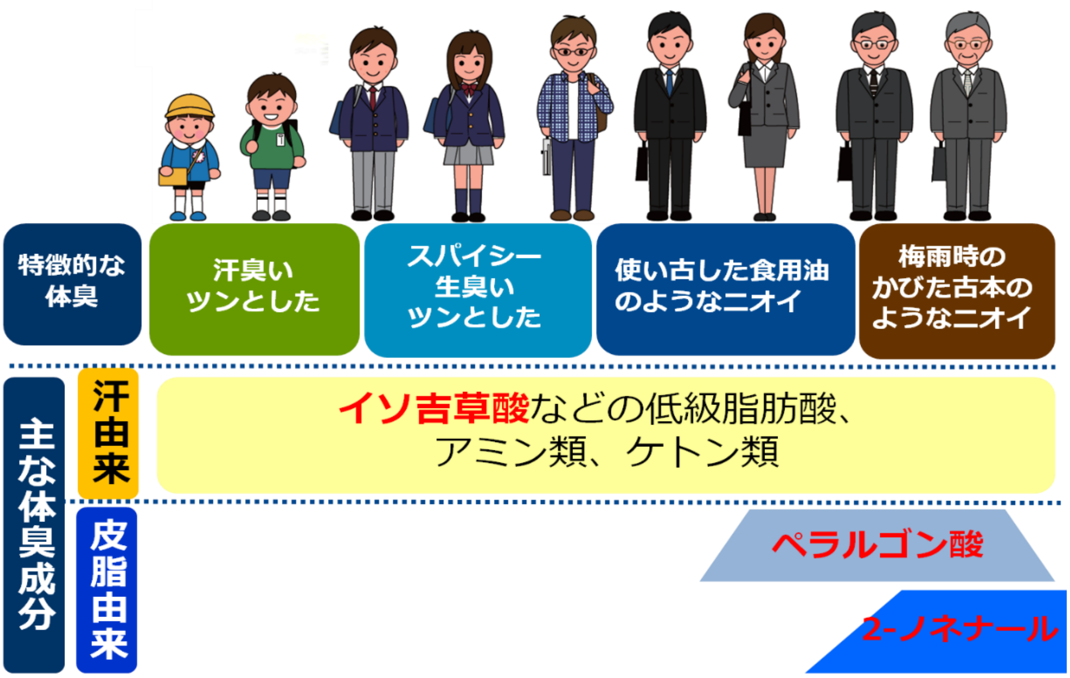


Fig. 2.8 Difference in body odor between generations (image figure) [13)]

2.2 体臭の抑制方法

体臭の抑制方法としては、①臭気成分の発生を抑える、②発生した臭気成分を物理的、化学的方法により無臭化する、という 2 方向のアプローチがある。①は皮膚に直接アプローチする方法であり、具現化するには皮膚用の外用剤に臭気抑制機能を持たせるか、皮膚への外科的処置が主な手段となる。②の方法は、皮膚用以外に、身体を覆う衣服に対して適用することで「臭いの発生を防ぐ」効果が期待できる。

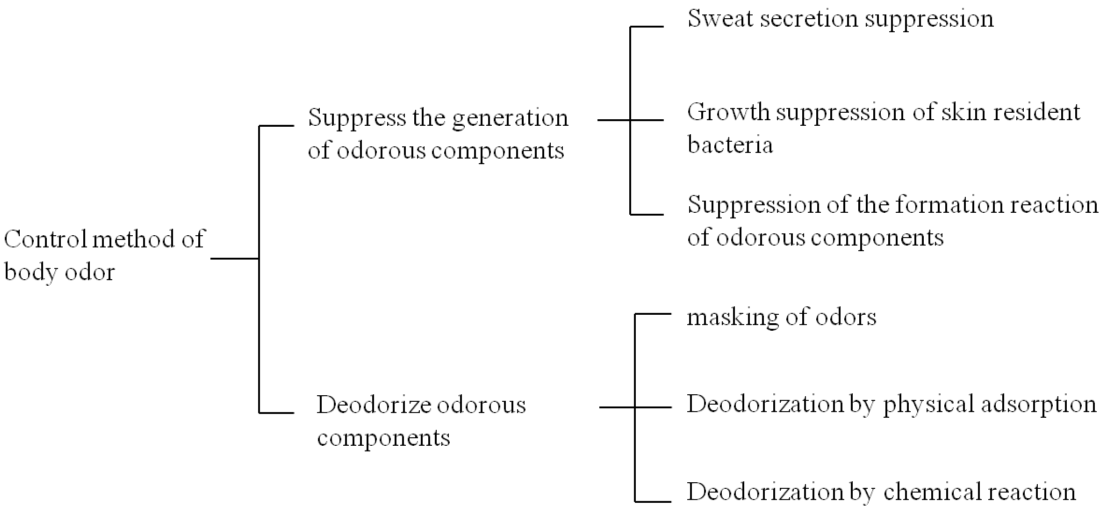


Fig. 2.9 Control method of body odor

2.2.1　臭気成分の発生抑制

1) 汗の分泌抑制

主に外用の薬品や医薬部外品により、臭気成分発生の原因となる汗の分泌を抑えるというアプローチであり、汗孔のタンパク質に結合して凝固収縮させることで、汗孔を狭くして汗の分泌を抑える収れん効果や、一時的に汗腺を閉塞するプラグを形成することで汗を抑制する効果をもたせた制汗剤等が市販されている。このほか、医師の管理下でのみ可能な外科的処置として、ボトックス注射によりアセチルコリンの放出を阻害する、アポクリン腺を手術で取り除く等の方法がある。

2) 皮膚常在菌の増殖抑制

イソプロピルメチルフェノール、塩化ベンザルコニウム等の殺菌成分により、皮膚常在菌の増殖を抑えることで臭気の発生を抑制する。市販のデオドラント剤や外用剤などに広く活用されている。

3) 臭気成分の生成反応抑制

抗酸化剤による皮脂の酸化抑制や皮膚常在菌の代謝抑制により、臭気成分の生成を阻害する方法である。

抗酸化成分による皮脂の酸化抑制に関して、尾本ら[10]はポリフェノールを豊富に含むメマツヨイグサ抽出液を用いると皮脂の酸化を抑制して、ペラルゴン酸の生成による臭発生が緩和されると報告している。また、合津ら[4]は、チオタウリンを用いると酸化作用を有する一重項酸素を消去することができ、皮脂中の不飽和脂肪酸から*2*-ノネナールが生成するのを阻害すると報告している。

皮膚常在菌の代謝抑制に関しては、奥村ら[14]が、アンズ種子抽出物のキョウニンエキスに男性の体臭成分の一種である「アンドロステノン」の発生抑制効果があることを報告している。アンドロステノンは、皮膚常在菌によりアンドロステノン硫酸塩が代謝されることで生成するが、キョウニンエキスには、この代謝を阻害する作用があることが見出されている。そのほか、男性頭皮に特有の臭気物質であるジアセチルの発生が、皮膚常在菌の乳酸代謝阻害作用をもつ植物エキスにより抑制されたとの報告例[15]もある。

2.2.2　臭気成分の無臭化

1) 臭気成分のマスキング

臭いを消す方法のひとつにマスキングがある。ある種の臭いを感じると他の臭いが感じられなくなるという心理学・生理学的現象が知られているが、この現象を利用して不快な臭いを感じさせず、心地よい香りにするために使われる香料をマスキング香料、あ

るいはマスキング剤という。マスキングの手法には、不快臭に類似した臭いをもつ香料で、その不快臭をカバーする方法がある。このほかには不快臭を良い香りの構成成分として取り込む香料を利用し、調和させることによって不快臭を心地よい香りに変える方法も利用されている。マスキング香料は、制汗剤等の皮膚用製品の他、衣類の洗濯時に使用される柔軟仕上げ剤への活用例も多い。

2) 物理的吸着による無臭化

多孔質粉体や活性炭等に臭気成分を物理的に閉じ込めて臭いを無くす方法であり、化学反応による消臭と区別するために脱臭と呼ばれる。臭気成分の化学的特性に関わらず臭い全般に効果があるが、再放出（脱着）して悪臭源になることもある。制汗剤には多孔質の酸化亜鉛、酸化マグネシウム、シリカ等の無機粉体が用いられ、臭気成分や皮脂を吸着すると同時に、皮膚にサラサラとした感触を付与する効果がある。

上記の無機系の消臭・脱臭剤は白色または黒色粉末であるため、繊維に加工するには色相に与える影響に配慮が必要である。また洗濯耐久性を持たせるためには、練りこみあるいはバインダーの利用が必要となる[16)]。

3) 化学反応による無臭化

臭気成分を酸化反応や中和反応によって化学的に変化させて臭いを消す方法であり、特定の臭気成分しか効果がないが、二次的悪臭源にならない。

酸化亜鉛等の金属酸化物は、臭いの原因物質と化学的に結合し金属塩を形成することにより、消臭作用を発揮すると考えられている。宮崎ら[17)]は、制汗剤用の新規粉体であるマグネシアとシリカの複合粉体が、多孔質化による物理的吸着だけでなく、粉体表面の金属イオンと臭気成分との結合による化学的吸着により高い消臭効果を発揮することを報告している。

繊維に対しては、4 価金属リン酸塩と 2 価金属酸化物に加え、光触媒を複合した加工を施すことにより、酸性臭気、アルカリ性臭気、中性臭気まで、広範な臭気の消臭効果を実現した例や、アルデヒドとの反応性が高いヒドラジン化合物を繊維に固着させた例が知られている[16)]。

2.3　繊維の種類と物理化学的特性

肌着に汎用的に用いられる繊維として綿、ウール、ポリエステル、ナイロンがある。各繊維の特徴を以下に示す。

2.3.1　綿

綿はアオイ科植物の種子に密生した種子毛の繊維である。綿繊維の主成分はセルロースで、他にワックス、脂質、ペクチンなどの不純物を含む。これらの不純物は吸湿・吸

水を妨げるため、染色等の加工を行う際には苛性ソーダや炭酸ナトリウムなどの溶液で一定時間煮沸する処理（精錬）によって取り除く。セルロースの構造は Table 2.4 に示す通りで、2 個のブドウ糖のうち、1 個が反転し脱水結合した形のセルビオースの重合体である。綿の重合度は 2000〜3000 である。

セルロース繊維は分子鎖の繰り返しの一単位の中に水素結合が可能な極性基として 6 個の-OH 基と 4 個の-O-基を持つ。そのために吸湿性が高く、染色性も良好であるが、標準状態（20℃、65%）では水分率は 7%程度で天然繊維中では最も低い。伸びにくく丈夫であり、繊維のよじれと中空のため、繊維集合体としては嵩高になり、温かく、肌触りが良い。衣料用の全繊維のうち 40%は綿繊維が使われている。

2.3.2 ウール

ウールは綿羊の体表に密生する綿毛である。ウールの主成分はタンパク質の一種であるケラチンで、分子構造は Table 2.4 の通りである。ケラチンは含硫アミノ酸であるシスチンを多く含み、硫黄分子によりケラチン主鎖同士がジスルフィド結合（S-S 結合）で架橋されている。ウールは基本骨格中に-CONH-を持ち、繊維末端には$-NH_2$や-COOH を持つ（Table 2.4）。これらの極性基は水素結合およびイオン結合が可能となる。S-S 結合は熱水、水蒸気、アルカリ分および還元剤などにより切断されるが、水分を除くか還元剤を作用させると再び S-S 結合がおき、固定される。S-S 結合が切断するとケラチン主鎖は動きやすくなり、屈曲、伸張などの変形が容易になされ、変形のまま S-S 結合をするとその変形を保持することができる。ウール製品のシロセット加工や毛髪のパーマネントはこの性質を利用している。

ウール繊維の表面にはスケールがあり、スケールの絡み合いによるフェルト化や収縮など、ウールの特性を与えている。またウールにはクリンプという自然のよじれがあり、ウール製品に嵩高さや伸縮性を与え、保温性や弾力性を高めている。

ウールの水分率は標準状態で 16%と全繊維中で最大値を示し、吸湿、吸水性が高いが、湿潤感を伴わない。これは、水分がウール表面の極性基に吸着されて、運動エネルギーが熱エネルギーに変換され、発熱するためである。

ウールの強度は大きくないが、伸度が大きいため適度な丈夫さを示す。また弾性回復が良いのでしわになりにくい。しかし一般に動物繊維はアルカリに弱く、ウールをアルカリ溶液中で熱と力を加えると表面のスケールが変形して、繊維が絡まり合い、激しい収縮が発生する。そのため洗濯の際には中性合成洗剤を用い、35℃以下の温度と弱い機械力で洗うなど注意が必要である。

2.3.3 ポリエステル

ポリエステルは化学繊維としてはアクリルと並んで最も使用量・生産量が多い。1941 年にイギリスのウィンフィールドとディクソンによって作られ、1947 年に工業化され

た。化学名はポリエステル・テレフタレートで、基本骨格中に-COO-（エステル）をもつ（Table 2.4）。エステル結合には極性があるが、その両端を疎水基にはさまれているため、分子全体としては疎水性を示す。

衣料用繊維の中では引っ張り強度、伸度とも大きく、小さい力に対する伸びも大きい。また水分率は標準状態で 0.4%と非常に小さく、水中でもほとんど性能が変わらない。衣類としては、しわになりにくく速乾機能をもつため、手入れが容易ということもあり、飛躍的に普及した。衣料用合成繊維中、最も耐熱性が大きく、熱可塑性を利用して、加工糸、また衣料としてのプリーツ加工などを容易に行うことができる。耐薬品性、耐候性とも大きいが染色性は良くない。

2.3.4　ナイロン

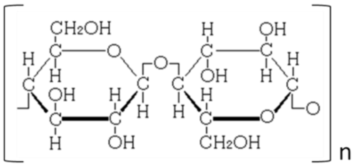
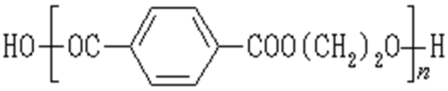
ナイロンは米国のデュポン社のカローザスによって開発された、化学繊維の中でも古い歴史をもつ繊維であり、1938 年に発表、実用化された。ナイロンという名前は脂肪族ポリアミド合成繊維の総称として使われているが、もともとは同社の商標である。現在は衣料用の繊維としてはナイロン 6 とナイロン 66 が主として流通しており、その名称は原料の炭素数を表している。ナイロン 66 のほうが若干耐熱性に優れる。

ナイロンは衣料用繊維中で最も引っ張り強度が強く、伸度もウールに近いほど大きいが、小さい力に対する伸びが小さい点がポリエステルとは異なる特色である。

ナイロンはウールと同じく基本骨格中に-CONH-を持ち、繊維末端には-NH_2や-COOHを持つ（Table 2.4）。ナイロンの場合、構成単位のメチレン基の鎖長がウールより長いため、吸湿性はウールよりもやや低いが、合成繊維中ではビニロンに次いで大きい吸湿・吸水性をもつ。標準状態での水分率は 4.5%である。

磨耗、摩擦に強く、耐薬品性にも優れているが、酸には弱い。合繊繊維の中では吸水性が高く、水を吸った際の性能も変化しやすいものの、繰り返し変形に強いという無類の強度を持つ。染色もしやすく、柔軟で薄くて軽い生地にできる。

Table 2.4 Chemical structure of fiber [18,19]

Fiber	Structural formula	Polar group
Cotton （cellulose）		-OH -O-
wool (keratin)	-CONH-CH-CONH-CH-CONH-CH-	$-NH_2$ -COOH -CONH-
Nylon 66	$-(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CONH-$	$-NH_2$ -COOH -CONH-
polyester		-COO-

2.4 臭気と繊維の相互作用

2.4.1　臭気成分と繊維との間の界面現象 －吸着、吸収、収着－

臭気成分と繊維が接触したとき、その界面に生じうる現象として、(1)吸着、(2)吸収、(3)収着 [20-21]が考えられる。

(1)吸着

吸着とは、気相／液相、液相／液相、気相／固相、液相／固相などの組み合わせの系において、いずれかの相の物質の密度、またはその相に溶解している溶質の濃度が、界面と表面で異なる現象のことを指し、通常は界面での濃度がバルク相よりも高くなる場合を吸着（正吸着）と呼ぶ。反対に、吸着していた物質が界面から離れることを脱着または脱離と呼ぶ。界面の原子は、物質内部の原子のように周囲と結合していないため、自由エネルギーが大きくなる（界面自由エネルギー）。このため、界面原子は近接した分子やイオンなどの化学種を結合し、自由エネルギーを小さくしようとする。この現象が吸着である。吸着現象には、ファンデルワールス力による物理吸着と、共有結合による化学吸着がある。物理吸着は比較的弱く、温度や圧力の制御で可逆的に吸脱着できる。

(2)吸収

吸収とは、ある相に吸着した物質が表面層を通り、別の相に移動する現象である。吸着は物質が2相の界面に集積する現象なのに対し、吸収はバルク中に移動する点が異なっている。吸収も、吸着の場合と同様、ファンデルワールス力などによる物理吸収と、共有結合による化学吸収に分けられ、一般に物理的吸収は可逆的であり、化学的吸収は不可逆的なものが多い。

(3)収着

気相／固相や液相／固相の界面に気体分子や溶質が吸着されるとき、固体内部への吸着質の吸収を伴うことがある。このように吸着と吸収が同時に起きる現象、またはこの２現象を区別できない場合を収着という。

2.4.2 臭気成分と繊維との相互作用に関する先行研究

臭気成分と繊維との相互作用に関する基礎的な研究事例は、気相中に微量に存在する臭気ガスの分析自体が難しいこともあり、多くはない。

桑原ら[22)]は、繊維の含水量が水溶性の低分子化合物の吸着に及ぼす影響について検討し、ホルムアルデヒドの吸着量は繊維の含水率に比例し、湿度85%を超える環境下においては、ホルムアルデヒドは繊維分子中に存在する水に溶解する形で吸着されているという知見を得ている。大迫[23)]は、繊維への臭気成分への吸着に影響する因子として、繊維の含水量の他、臭気成分の分子の大きさと極性、繊維の単位表面積、繊維材質の表面電荷等を挙げているが、詳細については明確でないとしている。

臭気成分と繊維との相互作用において、ルーメン（内孔）を有する綿やケラチン鎖がジスルフィド結合等により架橋されているウールのように高次構造を有する繊維の場合、臭気成分の繊維表面への吸着だけでなく、繊維の内部構造への吸収も関与すると考えられる。そこで本研究では、体臭と繊維との相互作用を収着と考え、その機構を解明することを目的とする。各種繊維への臭気成分の収着機構を明らかにするには、それぞれの物理化学的特性から気相中における相互作用を論じる必要がある。またその検討結果は、「衣服を臭わせず快適に着用するための管理」を考えるにあたって有用な知見を与え得るものと考える。

＜引用文献＞

1) 神田不二宏 八木栄一郎 福田 實 中嶋啓介 太田忠男 中田興亜 藤山喜雄, 汗臭成分の解明およびその新規消臭剤の開発, J. Soc. Cosmet. Chem. Japan., **23**(3), p.217-224 (1989)

2) F. Kanda, E. Yagi, M. Fukuda, K. Nakajima, T. Ohta, O. Nakata, Elucidation of chemical compounds responsible for foot malodour, Br. J. Dermatol., **122**(6), p.771-776 (1990)

3) 植村清美, 川口慶晃, 松下瑠美, 横山裕実, 望月佑次,新規足臭成分の探索（ポスターセッション,2015 年度日本味と匂学会第 49 回大会）, 日本味と匂学会誌, **22**(3), p.433-436 (2015)

4) 合津陽子, 土師信一郎, 中村祥二, 河野善行, 福井寛, 熊野可丸, 沢野清仁, 太田英明, 山崎一雄, 加齢臭発生機序に基づく対処商品の開発, J. Soc. Cosmet. Chem. Japan., **34**(4), p.379-386 (2000)

5) X. Zeng, J. J. Leyden, H. J. Lawley, K. Sawano, I. Nohara, G. Preti, Analysis of characteristic odors from human male axillae, J. Chem. Ecol., **17**(7), p.1469-1492 (1991)

6) 飯田悟, 一ノ瀬昇, 五味哲夫, 染矢慶太, 平野幸治, 小倉実治, 山崎定彦, 櫻井和俊, 体臭発生機構の解析とその対処 (1)-腋臭に関与する鉄の影響と抗酸化剤の防臭効果, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., **37**(3), p.195-201 (2003)

7) Tonzetich, J., Arch. Oral Biol., **16**(6), p.587-597 (1971)

8) 株式会社ヒューマ プレスリリース,「体臭に対する意識と対策について」(2011) https://www.huma.co.jp/topic/enquete_bodyodor.html （2019.4.15 参照）

9) 小川徳雄, 汗の常識・非常識, p.39-86, 講談社 (1998)

10) 尾本百合子, 西部明日香, 平林令稔, 鈴木幸一, 松川 浩, 田中幸祐, 小出 操, 若年男性における体臭発生機構と体臭制御, 日本化学会西日本大会要旨集, 98 (2008)

11) W. J. Cunliffe, J. A. Cotterill, The Acnes: Clinical Features, Pathogenesis and Treatment (Major Problems in Dermatology), p.283, W.B. Saunders Company (1975)

12) 合津陽子, 土師信一郎, 中村祥二, 河野善行, 太田英明, 沢野清仁, 山崎一雄, 皮脂の加齢変化と体臭の加齢変化について, 日本油化学会平成 11 年度年会講演要旨集, 44 (1999)

13) ライオン株式会社, 報道用基礎資料「｢世代臭｣その発生メカニズムと対策のポイント」, p.4-12 (2014)

14) 奥村 隆, 御子柴茂郎, 竹中 玄, 微生物代謝阻害による体臭制御--キョウニンエキスのアンドロステノン発生抑制作用の解析, 日本香粧品学会誌, **30**(2), p.63-68 (2006)

15) マンダムプレスリリース（平成 25 年 11 月 18 日発行）, マンダム,ミドル男性に発生するニオイ成分を特定 (2013)

16) 今西修三, 繊維の消臭加工, 繊維工学, **54**(11), p.434-443 (2001)
17) 宮崎雅嗣, 藤平健一郎, 定家恵実, 西川直樹, 近 亮, 杉山圭吉, 体臭発生機構の解析とその対処（２）－新消臭粉体の開発と制汗剤への応用, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., **37**(3), p. 202-209 (2003)
18) 成瀬信子, 改訂版 基礎被服材料学, 文化出版局, P.9-14 (2014)
19) 石崎舜三, 親水性繊維と疎水性繊維, 化学と教育, **37**(2), p.151-155 (1989)-
20) 安部郁夫, 吸着の化学, オレオサイエンス, **2**(5), p.275-281(2002)
21) 沼田みゆき, 仲西　正, 収着等温線, 生活工学研究, **5**(1), p.114-117(2003)
22) 桑原宣彰, 陶智子, 尾畑納子, 古川清兵衛, 繊維へのホルムアルデヒドの吸着に及ぼす水の影響, 繊消誌, **31**(2), p.87-94 (1990)
23) 大迫政浩, 住環境におけるニオイとストレス －衣服等に関する話題を含めて－, 繊消誌, **36**(2), p.201-207 (1995)

第 3 章

実験方法の検討

3.1　目的

第 2 章で述べたように、気相中の臭気成分が繊維に収着することによる微量変化を定量分析することが難しいこともあり、繊維への臭気成分の気相収着に関する報告では、アンモニアやホルムアルデヒドをモデル臭気成分として用いた研究や定性的な研究にとどまっている。

本研究では、体臭となる主要因成分が繊維に収着する挙動を解明することを目的とし、そのためには気相中における体臭成分の繊維への収着量を定量分析する方法を確立することが必要となる。そこで本章では、体臭を構成する主要因成分を気相系で繊維に接触させ、気相中の臭気成分の濃度変化を測定することで、収着量を測定する方法について検討を行った。

一般に、気相中の臭気濃度を測定する方法として、検知管を用いる方法が知られている。これは試験気体を検知管内に通し、その際に検知管内の薬剤が被験気体と反応して発色するその度合いによって定量する方法である。検知管法は操作方法が非常に簡便であるため、大気汚染や室内環境の評価等で広く使用されている。しかし、測定できる臭気成分の種類が限られ、また臭気の種類によっては十分な検出感度や定量性が得らない場合がある。

社団法人繊維評価技術協議会が定める繊維製品の消臭性能評価法では、10 種類の悪臭成分を対象に、繊維の消臭性能を評価する方法が規定されており、臭気分析の手法について、検知管で対応可能な物質には検知管法を適用し、それ以外の物質はガスクロマトグラフ分析を行うとされている [1,2]。この規定において、消臭性評価の体臭成分にイソ吉草酸および 2-ノネナールの 2 物質が示されており、繊維への収着量をガスクロマトグラフ（以下 GC）で分析する試験方法が示されている。

本研究では、体臭の主要成分として示した第 2 章 Table 2.1 の中から、炭素数 5 個のイソ吉草酸およびイソバレルアルデヒド、炭素数 9 個のペラルゴン酸および 2-ノネナール、の 4 種の臭気成分に注目し、繊維評価技術協議会の消臭性能評価法を参考に、繊維への収着量の測定方法を検討した。

3.2　実験

3.2.1 試料

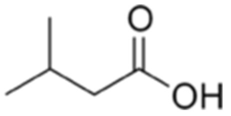
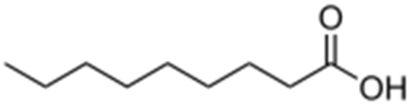
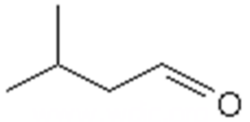
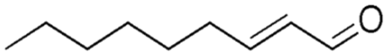
(1) 試験布

試験布は JIS 染色堅ろう度試験用添付白布の綿、ウール、ナイロン、ポリエステルの 4 種を使用した。これらはいずれも平織りで、厚みは綿が 0.24mm、ウールが 0.29mm、ナイロンおよびポリエステルが 0.1mm である [3]。各試験布を 10×5cm に裁断し、前処理としてイオン交換水に 24 時間浸漬した後、水道水で 3 回溜めすすぎを行い、その後風乾および 105℃、2 時間の絶乾処理を行って、収着試験に使用した。

(2) 臭気成分

体臭成分として選定したイソ吉草酸、ペラルゴン酸、イソバレルアルデヒドおよび *2*-ノネナールの化学構造を Table 3.1 に示す。炭素数は 5 個と 9 個、化学種は脂肪酸系とアルデヒド系としており、各臭気成分の繊維への収着挙動の違いを化学構造から解析・考察する狙いとした。イソ吉草酸、ペラルゴン酸、2-ノネナール（*trans*-2-ノネナール）は東京化成工業製の試薬を、イソバレルアルデヒド（イソ吉草酸アルデヒド）は和光純薬工業製の試薬を用いた。

Table 3.1 Structure of odorous substances

carbon chain length	C_5	C_9
Fatty acid	Isovaleric acid 	Pelargonic acid 
Aldehyde	Isovaleraldehyde 	*trans*-2-nonenal 

3.2.2 試験方法

(1) イソ吉草酸および *trans*-2-ノネナールの収着率測定法

イソ吉草酸および *trans*-2-ノネナール（以下ノネナール）の収着率測定法は、社団法人繊維評価技術協議会が定める消臭繊維製品認証基準 （平成 10 年 2 月制定，平成 30 年 4 月改訂版）に規定された消臭性試験方法を参考にして以下のように行った。イソ吉草酸およびノネナールを、エタノールを用いて 0.5～2.0w/v%溶液とした。Fig. 3.1 に示すように前処理を行った試験布を容量 500mL のガラス製三角フラスコに入れ、ここにイソ吉草酸溶液およびノネナール溶液を試験布に接触しないように滴下してパラフィルムで密封した。三角フラスコ内の臭気成分の初発濃度が、イソ吉草酸は約 38ppm、ノネナールは約 14ppm となるように[2)]、各臭気成分の滴下量を調整した。この三角フラスコをヒトの皮膚温に近い 32°C[4)] の恒温下に静置し、気化した臭気成分に試験布を曝露させた。所定時間後、ヘッドスペース部分の気体をガスタイトシリンジで 2mL 採取し、気体中に含まれる臭気成分量をガスクロマトグラフ（以下 GC）によって分析した。

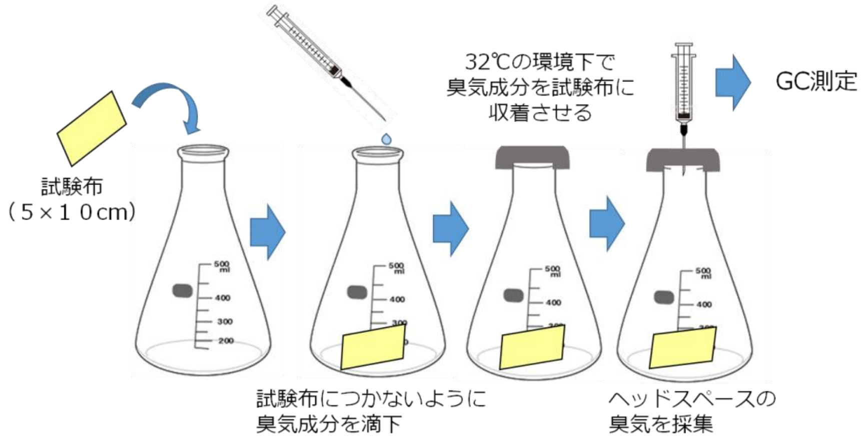


Fig. 3.1 Exposure of odorous substances to test cloths

GC の装置は Agilent 製の Agilent6890N で、カラムは Agilent 製の HP-INNOWAX（0.25mm i.d.×30m、0.25μm）を用いた。GC 分析条件を Table 3.2 に示す。

Table 3.2 Operating condition for GC analysis of body odor (1)

odors	Isovaleric acid, *trans-2*-nonenal
Injection temperature	180℃
Carrier gas	He
Oven temperature	100-160℃（5℃/min）

GC 測定値の日間変動を考慮して、臭気成分の収着実験では対照として各臭気成分について試験布を封入しない空試料を調製し、試験試料と同様の操作を行った空試験を入れて、次式により繊維への臭気成分の収着率を求めた。

繊維への臭気成分の収着率（%）＝〔(Sb－Sm）／Sb〕×100

ここで、Sb は空試験の GC ピーク面積の平均（n=3）、Sm は試験試料の GC ピーク面積の平均（n=3）である。

(2) 臭気成分の添加条件の検討

実験誤差を抑制するため、臭気成分の添加条件について検討した。消臭繊維製品認証基準の消臭性試験方法を参考に、三角フラスコ内の臭気成分の初発濃度が、イソ吉草酸は約 38ppm、ノネナールは約 14ppm となるように [2]、それぞれの調製液中の臭気成分濃度および調製液滴下量を、2 水準とした（Table 3.3）。

試験布を加えていない 500mL のガラス製三角フラスコに各条件で調製液を滴下後、

32℃で 60 分、90 分、120 分、150 分静置した後にヘッドスペースガスを分析し、測定値の標準誤差の大きさを調べた。GC 分析装置および分析条件は 3.2.2 (1)と同様にした。

Table 3.3 Concentration and addition amount of odorous substances

odors	Sample No.	Concentration (w/v%)	Addition amount(μL)
Isovaleric acid	①	2.0	5
	②	1.0	10
trans-2-nonenal	③	1.0	5
	④	0.5	10

(3) 臭気成分の曝露時間の検討

臭気成分の曝露時間は、試験容器中でイソ吉草酸、ノネナールの濃度が平衡に達する時間を調べ、設定した。500mL のガラス製三角フラスコに所定濃度の各臭気成分のエタノール溶液を 5μL 滴下後、パラフィルムで密封し、32℃で 15 分、30 分、60 分、90 分、120 分、150 分静置した後に、ヘッドスペースガスを分析した。GC 分析装置および分析条件は 3.2.2 (1)と同様にした。

(4) イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の収着率測定法

イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸は GC では検出が難しいため、固相マイクロ抽出（Solid Phase Micro Extraction : SPME）法でヘッドスペースの臭気成分を抽出し、GC で測定する方法を用いた。SPME は液体試料、固体試料、大気試料から揮発成分を簡単・迅速に抽出しガスクロマトグラフィーで高感度分析を行う手法であり、1990 年代初頭にウォータールー大学の Pawliszyn のグループによって開発された。SPME は、固体、液体および気体いずれの試料からも抽出可能であり、溶媒を使用せずに行うことができる。また操作が簡単で、抽出された試料の全量を GC へ導入する為、極めて低い濃度のサンプル（ppt～ppb 濃度）について測定が可能であるという特徴を持っている[5)]。

試験試料の作成方法、臭気成分の気化温度、および試験布への曝露時間は、3.2.2 (1)~(3)で設定した条件と同様にした。臭気成分の試験布への曝露終了後、Fig.3.2 のようにヘッドスペース中の臭気成分を Supelco 社製の SPME（65μm PDMS/DVB）で 20 分間抽出し、熱脱着して GC で測定した。GC の装置およびカラムは 3.2.2 (1)と同様のものを用いた。GC 分析条件は Table 3.4 の通りとした。

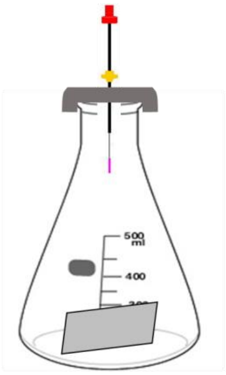


Fig. 3.2 Extraction of odor gas by SPME

Table 3.4 Operating conditions for GC analysis of body odor

odors	Isovaleraldehyde	Pelargonic acid
Injection temperature	180℃	230℃
Carrier gas	He	He
Oven temperature	100-160℃（5℃/min）	150-210℃（5℃/min）

イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の添加濃度は、500mL のガラス製三角フラスコに各臭気成分を 0.1v/w%～2.0v/w%の濃度範囲で 5μL 添加して検量線を作成し、測定適用の範囲を調べて設定した。

3.2.3 測定結果の 95%信頼区間の確認

綿、ウール等の天然繊維は、表面積や官能基の分布に不均一性があり、これが収着率のバラつきに影響することが予測される。そこで設定した試験法を用いて、各繊維と臭気成分の全ての組み合わせについて収着率を測定し（n=14-15）、得られた結果から区間推定により母平均の 95%信頼区間を算出して収着率のバラつきの大きさを確認した。

3.3　結果

3.3.1　臭気成分の添加条件の検討

臭気成分濃度および調製液滴下量を変えたサンプル①~④のヘッドスペース中のイソ吉草酸またはノネナールの GC ピーク面積（pA）の経時変化を測定した結果を Fig. 3.3 に示す。イソ吉草酸の測定値の標準誤差はサンプル①では 0.9~3.5 の範囲内であるのに対し、サンプル②では 2.2~4.9 と大きく、イソ吉草酸溶液の滴下量が多いと実験誤差が大きくなる傾向にあることがわかった。ノネナールの測定値の標準誤差はサンプル③が 0.8~3.0、サンプル④が 0.7~3.2 と、この 2 水準間では添加条件の影響はほとんど認

められなかった。以上の結果から、臭気成分のエタノール溶液濃度はイソ吉草酸が2.0w/v%、ノネナールは 1.0w/v%とし、滴下量は両成分とも 5μL とした。

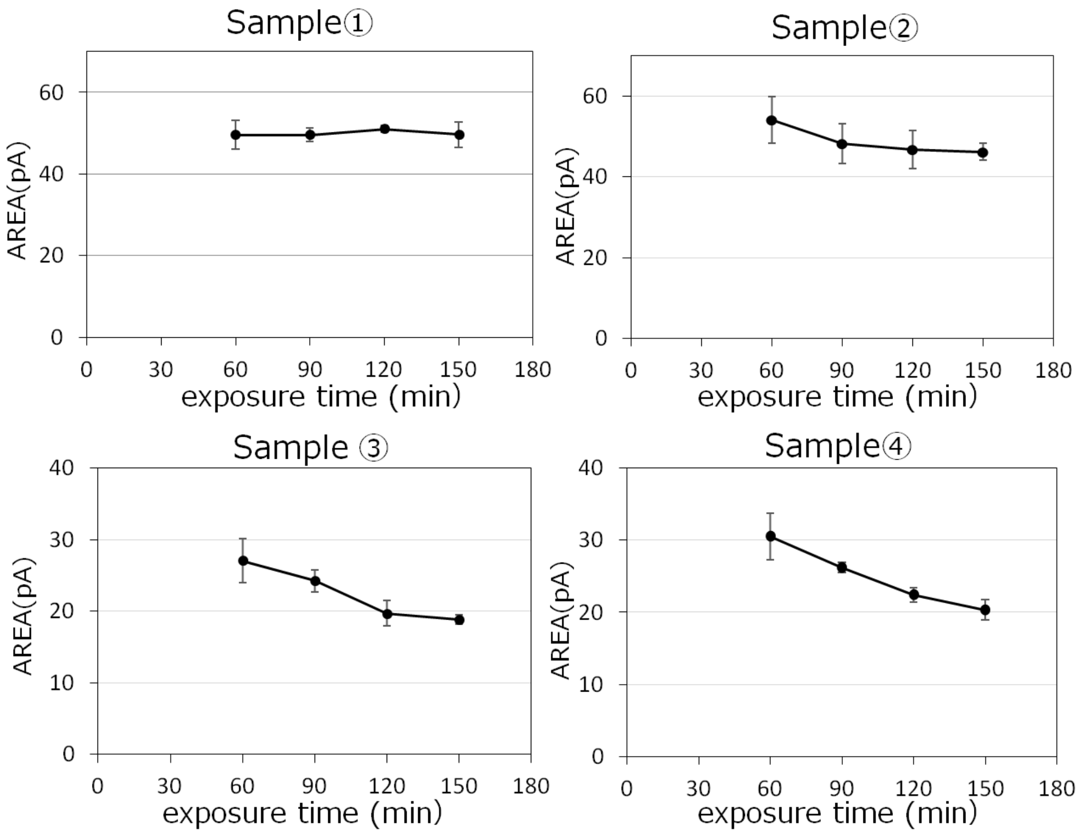


Fig. 3.3 Concentration of isovaleric acid in headspace of samples (n=3)

3.3.2 臭気成分の曝露時間の検討

空試験におけるヘッドスペース中のイソ吉草酸およびノネナールの GC ピーク面積（pA）の経時変化を測定した結果を Fig. 3.4 および Fig. 3.5 に示す。イソ吉草酸およびノネナールは試験容器への吸着により経時で気相中の濃度が減少する傾向にあるが、120 分程度で平衡に達した。次に、各種繊維に対してイソ吉草酸およびノネナールを曝露させて、ヘッドスペース中の臭気成分の濃度変化を測定した。その結果を Fig. 3.6 および Fig. 3.7 に示す。各種繊維への収着実験においても臭気成分は時間とともに減少し、120 分程度でほぼ平衡に達することを確認した。以上の結果から、収着試験における臭気成分の曝露時間は 120 分と設定した。

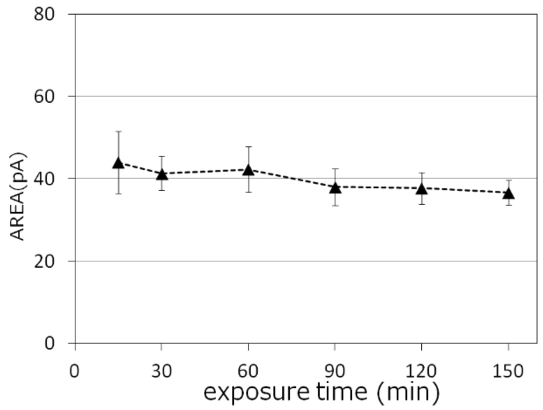


Fig. 3.4 Concentration of isovaleric acid in headspace of blank sample (n=3)

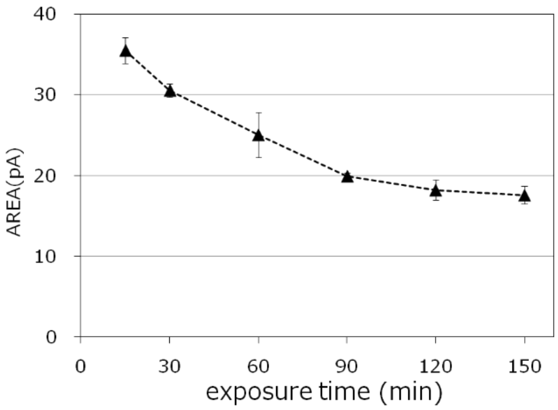


Fig. 3.5 Concentration of *trans*-2-nonenal in headspace of blank sample (n=3)

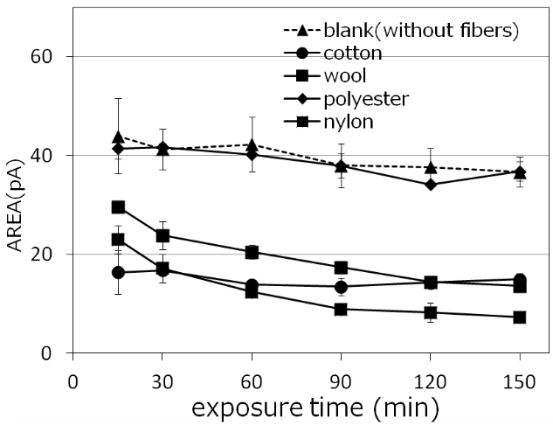


Fig. 3.6 Concentration of isovaleric acid in headspace when fibers are brought into contact (n=3)

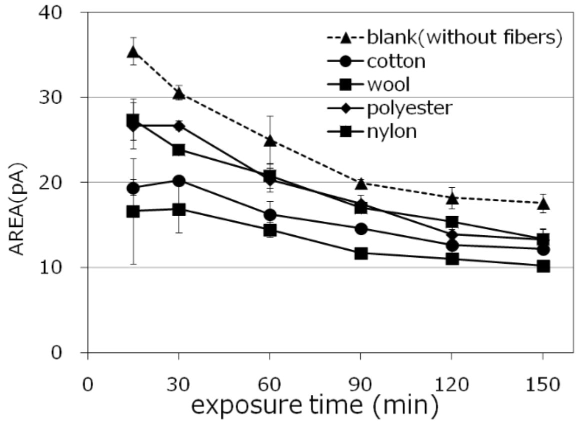


Fig. 3.7 Concentration of *trans*-2-nonenal in headspace of samples when fibers are brought into contact (n=3)

3.3.3　イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の添加濃度の検討

イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸を臭気成分として用いた空試験において、ヘッドスペース中の各臭気成分を SPME-GC 法で測定し、ピーク面積と臭気成分の添加濃度の関係を Fig. 3.8 および Fig. 3.9 に示す。イソバレルアルデヒドでは 0.1w/v%～2.0w/v%の濃度範囲で、ペラルゴン酸では 0.1w/v%～1.0w/v%の濃度範囲で直線性を示した。

これらの結果から、収着試験における添加濃度をイソバレルアルデヒドは 2.0 w/v%、ペラルゴン酸は 1.0 w/v%とすることで、ピーク面積の減少率から算出される収着率を 90%程度まで評価可能であることが確認できた。

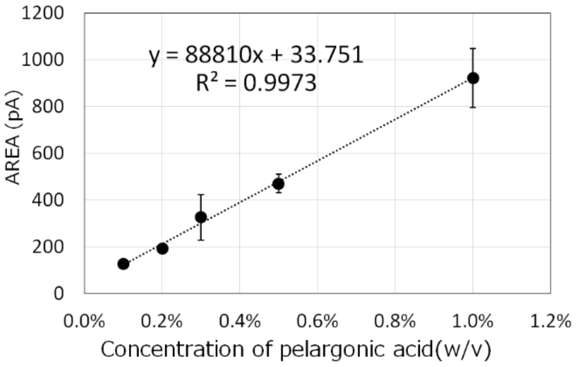


Fig. 3.8 Calibration curve for pelargonic acid (n=3)

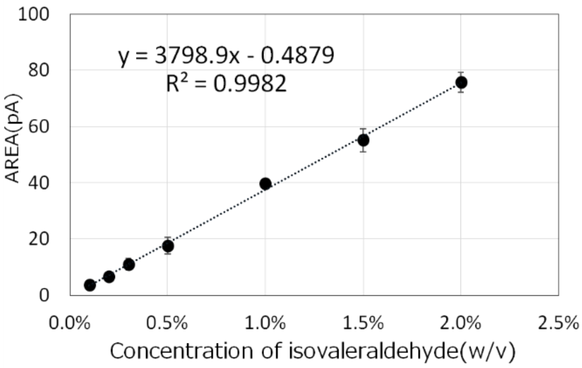


Fig. 3.9 Calibration curve for isovaleraldehyde (n=3)

3.3.4 母平均の 95%信頼区間

各繊維と臭気成分の全ての組み合わせについて、14-15 サンプルの収着率を測定した結果から、区間推定により算出した母平均の 95%信頼区間を Table 3.5 に示す。繊維の種類により収着率のバラつきの大きさが異なっており、ポリエステルは他の繊維と比較するとバラつきが大きい傾向にあった。この結果は今後の検討において、収着率測定結果における異常値を判別する際の参考データとした。

Table 3.5 The 95% confidence interval of samples estimated by t-distribution.

	Cotton (n=14)	Wool (n=15)	Polyester (n=15)	Nylon (n=15)
Isovaleric acid	63.63, 70.80	49.48, 67.09	7.40, 19.66	75.45, 92.25
Pelargonic acid	84.06, 95.60	81.64, 94.02	33.58, 47.94	68.51, 87.56
Isovaleraldehyde	49.91, 59.29	69.78, 76.21	-10.5, 23.98	53.87, 86.56
trans-2-nonenal	26.78, 41.63	32.51, 51.70	1.71, 20.02	3.99, 38.76

3.4 結論

以上の結果より、本研究において臭気成分の繊維への収着率測定法は下記に示すように設定した。

(1) 試験布

JIS 染色堅ろう度試験用添付白布の綿、ウール、ナイロン、ポリエステルの 4 種をそれぞれ 10×5cm に裁断したものを用いる。前処理として、これらの試験布をイオン交換水に 24 時間浸漬した後、水道水で 3 回溜めすすぎを行い、その後風乾および 105℃、2 時間の絶乾処理を行って、収着試験に使用する。

(2) 臭気成分溶液の調製

臭気成分はいずれもエタノールに溶かし、イソ吉草酸およびイソバレルアルデヒドは

2.0 w/v%溶液、ノネナールおよびペラルゴン酸は 1.0w/v%溶液とする。

(3)臭気成分の試験布への曝露方法

前処理を行った試験布を容量 500mL のガラス製三角フラスコに入れ、ここに臭気成分のエタノール溶液を試験布に接触しないように 5µL 滴下してパラフィルムで密封する。この三角フラスコをヒトの皮膚温に近い 32℃の恒温下に 120 分間静置し、気化した臭気成分に試験布を曝露させる。

(5) 臭気成分の GC 分析方法

臭気成分の試験布への曝露終了後、イソ吉草酸およびノネナールはヘッドスペース部分の気体をガスタイトシリンジで 2mL 採取し、気体中に含まれる臭気成分量を GC によって分析する。

イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸は、ヘッドスペース中の臭気成分を Supelco 社製の SPME（65µm PDMS/DVB）で 20 分間抽出し、熱脱着して GC で測定する。

カラムは Agilent 製の HP-INNOWAX（0.25mm i.d.×30m、0.25µm）を使用し、GC 分析条件は下記の通りとする。

Table 3.6 Operating conditions for GC analysis of body odor

	odors	
	Isovaleric acid, *trans*-2-nonenal, Isovaleraldehyde	Pelargonic acid
Injection temperature	180℃	230℃
Carrier gas	He	He
Oven temperature	100-160℃（5℃/min）	150-210℃（5℃/min）

(6) 収着率の算出方法

GC 測定値の日間変動を考慮し、対照として各臭気成分について試験布を封入しない空試料を調製し、試験試料と同様の操作を行った空試験を入れて、次式により繊維への臭気成分の収着率を求める。

繊維への臭気成分の収着率（%）＝〔(Sb－Sm）／Sb〕×100

ここで、Sb は空試験の GC ピーク面積の平均（n=3）、Sm は試験試料の GC ピーク面積の平均（n=3）である。

＜引用文献＞

1) 尾崎和人, 繊維製品の消臭加工性能試験方法と評価 (1)官能試験法, 加工技術, 38(4), p.244-248(2003)
2) 堀　俊宣, 繊維製品の消臭加工性能試験方法と評価 (2)機器分析法, 加工技術, 38(4), p.249-251(2003)
3) 山田都一, 柏原美智子, JIS L 0803 染色堅ろう度試験用添付白布の物理的性質について, 広島大学教育学部紀要第 4 部, 26, 185-195(1977)
4) 田村照子, サーモグラフィによる全身および区分別平均皮膚温の推定, 家政学雑誌, **31**(6), 461-463 (1980)
5) Kataoka H, Saito K., Recent advances in SPME techniques in biomedical analysis, J. Pharm. Biomed. Anal., 54(5), p.926−950 (2011)

第 4 章

各種繊維に対する臭気成分の収着

4.1 目的

近年、生活者の清潔志向の高まりから、不衛生さを連想させる身体の汗、臭い対策へのニーズが拡大している。温暖化による真夏日の増加などの環境変化もこの傾向に拍車をかけており、また高齢化社会を迎え、加齢臭対策へのニーズも高まっている。第 2 章で述べたように、体臭または汗臭の原因物質は、エクリン腺、アポクリン腺および皮脂腺から皮膚上に分泌される有機化合物を皮膚常在菌が分解した結果生じる揮発性化合物である。これらの悪臭が衣服に収着して、衣類が臭うという生活者の声が多く聞かれるが、体臭成分の繊維への収着機構についての基礎的な検討事例は少なく、詳細は分かっていない。

第 3 章では、体臭の主要因成分であるイソ吉草酸、イソバレルアルデヒド、ペラルゴン酸、2-ノネナールの各種繊維への収着率の測定法について検討した。本章ではこの方法を活用し、体臭と繊維との相互作用に関する基礎的な知見を得ることを目的に、体臭の主要因成分を気相系で繊維と接触させて収着量を測定し、その結果から収着における臭気成分と繊維との相互作用について検討を行った。

4.2 実験

4.2.1 試料

(1) 試験布

試験布には第 3 章と同じ JIS 染色堅ろう度試験用添付白布の綿、ウール、ナイロン、ポリエステルの 4 種をそれぞれ 10×5cm に裁断したものを用いた。前処理として、これらの試験布をイオン交換水に 24 時間浸漬した後、水道水で 3 回溜めすすぎを行い、その後風乾および 105℃、2 時間の絶乾処理を行って、収着試験に使用した。

(2) 臭気成分

体臭成分は第 3 章と同じ脂肪酸系化合物のイソ吉草酸およびペラルゴン酸、アルデヒド系化合物のイソバレルアルデヒドおよび 2-ノネナールを選定した。イソ吉草酸、ペラルゴン酸、2-ノネナール（*trans*-2-ノネナール : 以下ノネナール）は東京化成工業製の試薬を、イソバレルアルデヒド（イソ吉草酸アルデヒド）は和光純薬工業製の試薬を用いた。

4.2.2 試験方法

各種臭気成分の収着率は第 3 章で検討した方法を用いて測定した。臭気成分はエタノールに溶かし、イソ吉草酸およびイソバレルアルデヒドは 2.0w/v%溶液、ノネナールおよびペラルゴン酸は 1.0w/v%溶液を調製した。浸漬処理を行った試験布を容量 500mL のガラス製三角フラスコに入れ、ここに各種臭気成分のエタノール溶液を試験布に接触しないように 5μL 滴下してパラフィルムで密封した。この三角フラスコをヒトの皮膚温

に近い 32°C[1)]の恒温下に静置し、気化した臭気成分に試験布を 120 分間曝露させた。その後、イソ吉草酸およびノネナールについては、ヘッドスペース部分の気体をガスタイトシリンジで 2mL 採取し、気体中に含まれる臭気成分量をガスクロマトグラフ（以下 GC）によって分析した。イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の収着率は、GC-SPME 法により測定した。イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の試験布への曝露終了後、ヘッドスペース中の臭気成分を Supelco 社製の SPME（65μm PDMS/DVB）で 20 分間抽出し、熱脱着して GC で測定した。

GC の装置は Agilent 製の Agilent6890N で、カラムは Agilent 製の HP-INNOWAX（0.25mm i.d.×30m、0.25μm）を用いた。GC 分析条件を Table 4.1 に示す。

Table 4.1 Operating condition for GC analysis of body odors

	odors	
	Isovaleric acid, *trans*-2-nonenal, Isovaleraldehyde	Pelargonic acid
Injection temperature	180°C	230°C
Carrier gas	He	He
Oven temperature	100-160°C（5°C/min）	150-210°C（5°C/min）

GC 測定値の日間変動を考慮して、対照として各臭気成分について試験布を封入しない空試料を調製し、試験試料と同様の操作を行った空試験を入れて、次式により繊維への臭気成分の収着率を求めた。

繊維への臭気成分の収着率（%）＝〔(Sb－Sm）／Sb〕×100

ここで、Sb は空試験の GC ピーク面積の平均（n=3）、Sm は試験試料の GC ピーク面積の平均（n=3）である。

4.3 結果

各種繊維に対する臭気成分の収着率（mean±SD, n=3）を Fig. 4.1 に示す。

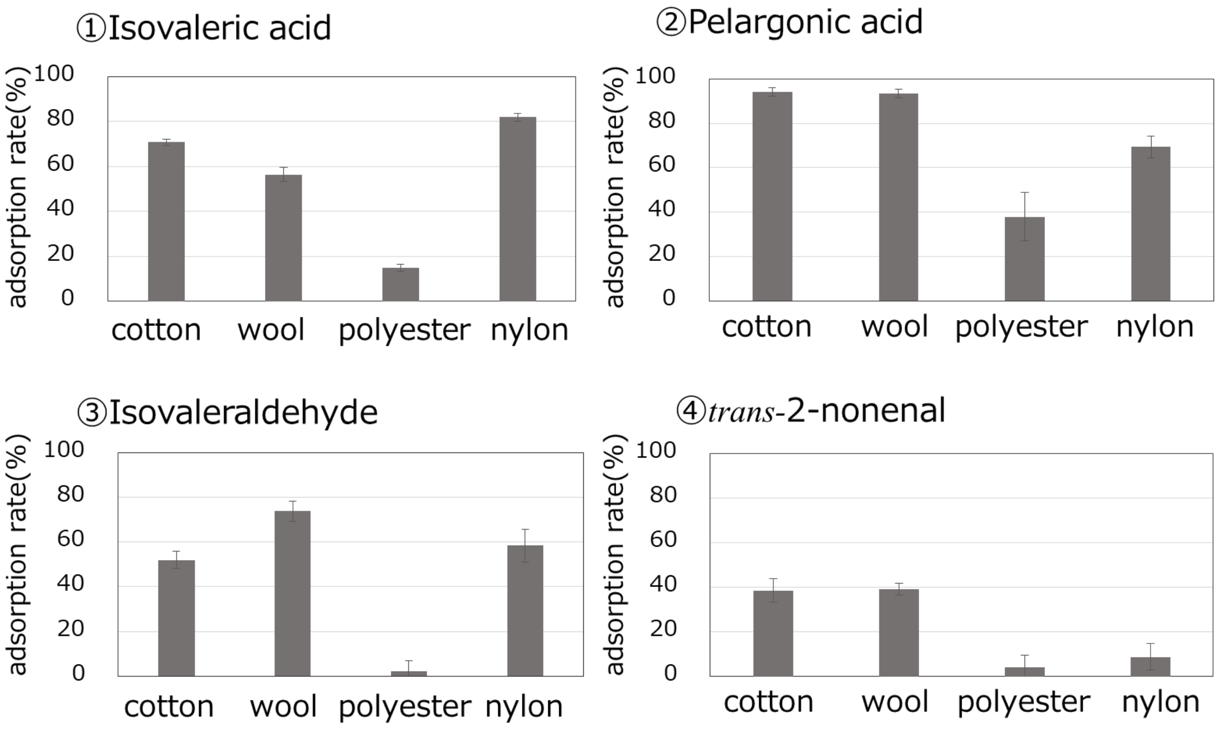


Fig.4.1 Sorption rate of odorous substances on fibers (n=3)

繊維への収着率は、臭気成分の種類により異なっていた。脂肪酸系化合物のイソ吉草酸およびペラルゴン酸の収着率は、ウール以外の繊維に対して、アルデヒド系化合物のイソバレルアルデヒド、ノネナールと比較して全体的に高い値を示した。臭気成分別に見ると、イソ吉草酸はナイロンに対する収着率が最も大きく、次いで綿、ウール、ポリエステルの順となる。ペラルゴン酸は綿およびウールへの収着率が 90%以上と大きく、次いでナイロン、ポリエステルの順となった。イソバレルアルデヒドは 4 種類の繊維の中では特にウールに対して高い収着率を示し、次いでナイロン、綿、ポリエステルという順であった。ノネナールの各種繊維に対する収着率はイソバレルアルデヒドと同様の傾向であるが、他の臭気成分と比較すると全ての繊維で低い値を示し、最大値を示したウールでも 39%程度であった。

繊維に注目すると、種類による収着率の相違が顕著であり、綿、ウール、ナイロンのような収着率が高い繊維、ポリエステルのような収着率が低い繊維に大別された。具体的には、綿およびナイロンは、イソ吉草酸とペラルゴン酸が 69%以上、ウールに対してはイソバレルアルデヒドとペラルゴン酸が 73%以上と高い収着率を示し、ポリエステルは全ての臭気成分で最も低い収着率を示した。

4.4 考察

今回の検討に用いた 4 種の臭気成分について、オクタノール／水分配率を指標とし

た親水・疎水性および沸点を指標とした極性の大きさからマッピングすると Fig. 4.2 のように付置される。これら臭気成分の極性と各種繊維への収着率から、気相系における臭気成分の繊維への収着は、繊維表面の官能基へのイオン結合等の化学吸着作用と、繊維の疎水部分へのファンデルワールス結合等の物理吸着作用を用いて以下のように説明できる。脂肪酸系のイソ吉草酸とペラルゴン酸は、アルデヒド系化合物のイソバレルアルデヒドおよびノネナールと比較して繊維への収着率が高い傾向にあったが、これは極性物質である脂肪酸系の臭気成分の収着に、イオン結合が大きく寄与したためと考えられる。疎水性が大きいペラルゴン酸の収着にはイオン結合とファンデルワールス結合の両方が寄与するため、他の臭気成分よりも全体的に高い収着率を示すと推定された。

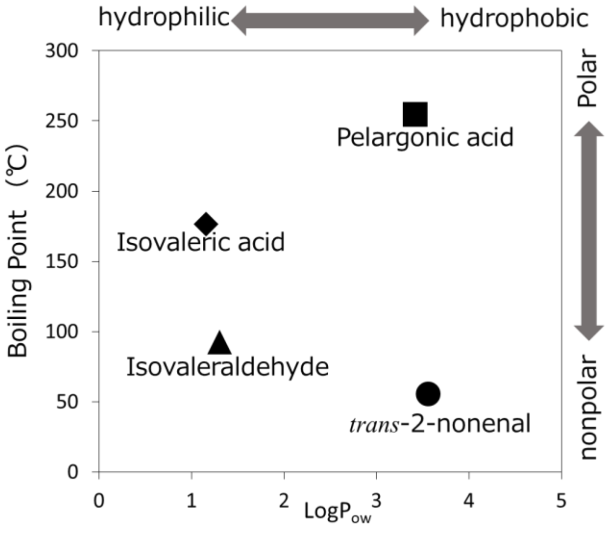


Fig.4.2 Chemical properties of odorous substances

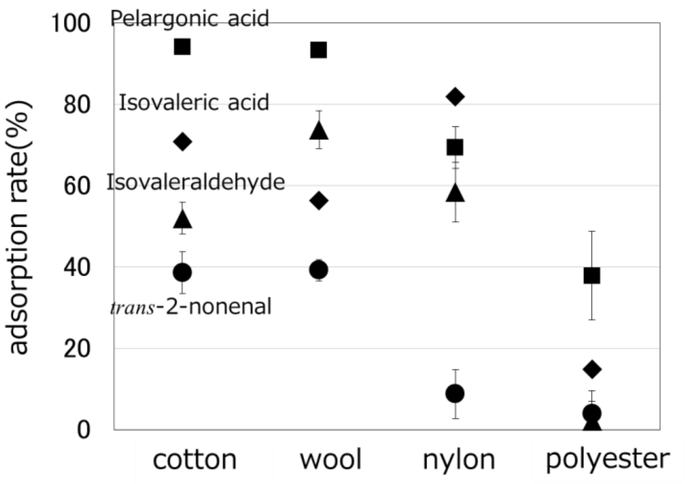


Fig.4.3 Sorption rate of odorous substances(n=3)

次に、繊維間での臭気成分の収着挙動の違いを比較するため、臭気成分の収着率を繊維別に並べ替えた図を Fig. 4.3 に示す。綿は、ペラルゴン酸＞イソ吉草酸＞イソバレルアルデヒド＞ノネナールの順に収着率が高く、臭気成分の極性の大きさの順と一致していた。臭気成分は綿の構成分子であるセルロースの水酸基部分にイオン性水素結合をしていると考えられる。臭気成分の綿への収着にはこの水素結合の寄与が大きく、そのため収着率が臭気成分の極性の大きさに順ずることになったと考えられる。

ウールおよびナイロンは構成分子の末端にアミノ基を有する繊維であり、ここが臭気成分の収着座席であると考えられる。しかしながら、ウールに対しては、ペラルゴン酸＞イソバレルアルデヒド＞イソ吉草酸＞ノネナールの順に収着率が高く、イソバレルアルデヒドはイソ吉草酸よりも極性が小さいにも関わらず、収着率が上回る結果

となった。この理由については未解明であるが、イソバレルアルデヒドの疎水性がイソ吉草酸よりも大きいことから、ウール表面の疎水部分に対する相互作用が寄与したと推定している。極性が小さく、疎水性が大きいノネナールの収着率がナイロンよりウールで高いことも、同様の理由によるものと考えている。

ナイロンに対する臭気成分の収着率は、イソ吉草酸＞ペラルゴン酸＞イソバレルアルデヒド＞ノネナールとなり、イソ吉草酸が最も高かった。上田ら[2)]は、末端アミノ基含量の異なる 3 種類の 6-ナイロンに対する酸性染料の吸着量を比較し、飽和吸着量はナイロン繊維の末端アミノ基含有量と化学量論的にほぼ等しくなるが、ある種の系においては、酸性染料の吸着量が末端アミノ基含量をはるかに上まわることを報告している。今回の検討において酸性物質であるイソ吉草酸がナイロンに対し高い収着率を示した理由として、上田らの報告例と同様に末端アミノ基へのイオン結合以外の機構が収着に寄与している可能性が考えられるが、その詳細については本実験の結果のみから推定することはできず、今後の課題としたい。

ポリエステルは全ての臭気成分で収着率が最小値を示した。これは繊維表面に反応性が高い官能基が存在しないため、ファンデルワールス結合と疎水性相互作用によってのみ臭気成分が収着した結果と考えられる。

臭気成分と繊維との相互作用について、桑原ら[3)]は、ホルムアルデヒドの繊維への吸着量が、繊維それぞれの溶解度パラメータ（SP 値）に比例することを報告している。SP 値は２つの物質間の親和性を計る指標として一般的に知られており、文献値も示されている。そこで今回の検討に用いた各繊維の SP 値（文献値[4)]）と各種臭気成分の収着率との相関を評価した。その結果を Fig. 4.4 に示す。ピアソンの相関係数の検定を行なった結果、各種臭気成分の収着率と各繊維の SP 値との間には正の相関が認められた（$p<0.01$）。ペラルゴン酸、イソバレルアルデヒドおよびノネナールにおいては相関係数 0.8～0.9 を示し、SP 値と収着率の間に高い相関が認められた。しかし、イソ吉草酸は相関係数 0.37 であり、相関は低かった。イソ吉草酸の収着率と各繊維の SP 値の関係をみると、ナイロンのプロット位置が近似曲線から大きく上側に外れており、ここでもイソ吉草酸のナイロンへの収着率が他の繊維と比べて特異的に高いことが示された。このことは、一部の繊維と臭気成分の相互作用については、SP 値だけでは説明できないことを示している。

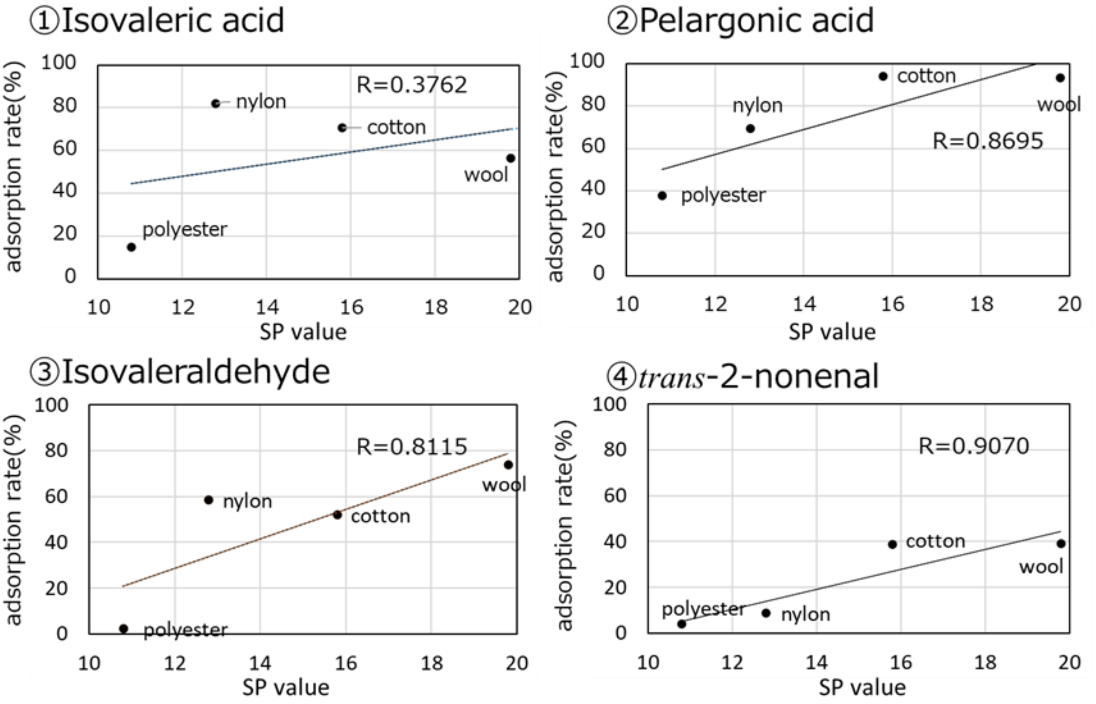


Fig.4.4 Relations between sorption rate of odorous substances and SP value of fibers (n=3)

4.5 結論

本章では、体臭の主要因成分であるイソ吉草酸、イソバレルアルデヒド、ペラルゴン酸、ノネナールの各種繊維への収着率を GC 法および SPME-GC 法により測定した。その結果、以下の点が明らかになった。

(1)臭気成分の繊維への収着には、繊維の官能基へのイオン結合等の化学的相互作用と、繊維の疎水部分へのファンデルワールス結合等の物理的相互作用が寄与しており、各作用の収着への寄与の大きさは、繊維の種類によって異なることがわかった。

(2)収着の大小には臭気成分の極性の大きさと疎水性が関与しており、極性・疎水性ともに大きいペラルゴン酸は、各種繊維で収着率が高かった。

(3)綿に対する臭気成分の収着には、綿の構成分子であるセルロースの水酸基への水素結合が大きく寄与していることが示唆された。

(4)ウール、ナイロンへの臭気成分の収着には、繊維の末端アミノ基へのイオン結合だけでなく、他の収着機構が関与している可能性が示唆された。

(5)ポリエステルは、全ての臭気成分において最も低い収着率を示した。これは繊維表面に反応性が高い官能基が存在しないためと考えられる。

(6) ペラルゴン酸、イソバレルアルデヒドおよびノネナールの収着率は各繊維の溶解度パラメータ（SP 値）との間に高い相関が認められたが、イソ吉草酸はナイロンへの収着率が特異的に高いために相関が低く、SP 値だけでは相互作用を説明できないことが

わかった。
　本章の検討によって、体臭を構成する臭気成分の各種繊維への収着機構について、基礎的な知見を得ることができた。イソバレルアルデヒドとウール、イソ吉草酸とナイロンの相互作用については、収着機構として本研究以外の要因が存在することが示唆され、今後の課題となった。

＜引用文献＞

1) 田村照子, サーモグラフィによる全身および区分別平均皮膚温の推定, 家政学雑誌, **31**(6), 461-463 (1980)
2) 上田充夫, 小谷光弘, 平島恒亮, 末端アミノ基含量の異なる 6-ナイロン繊維への酸性染料の染着と耐光堅ろう性, 繊消誌, **24**(6), 244-247 (1983)
3) 桑原宣彰, 尾畑納子, 岡本嗣男, 農作業服による作業性と快適性の定量化に関する研究(第 4 報) 農作業服への悪臭物質の吸着, 農業機械学会誌, **61**(1), 149-156 (1999)
4) 桑原宣彰, 陶智子, 尾畑納子, 古川清兵衛, 繊維へのホルムアルデヒドの吸着に及ぼす水の影響, 繊消誌, **31**(2), 87-94 (1990)

第 5 章

臭気成分の繊維への収着に及ぼす界面活性剤の影響

5.1 緒言

衣服を長期間着用すると、肌着に体臭が収着し、洗濯では落としきれないという声が多く聞かれる。この原因として、着用や洗濯の繰り返しにより繊維表面に何らかの変化が生じ、体臭の繊維への収着に影響を及ぼしている可能性が考えられる。芳崎ら[1]、今井ら[2]、木下ら[3]は衣料用洗剤に汎用的に使用されるアニオン界面活性剤が洗濯時に各種繊維に吸着し、すすぎ後にも残留していることを報告している。このことから、日常的に衣類のケアとして行っている洗濯の際に界面活性剤が繊維に収着することで、繊維表面の物性が変化し、臭気成分の収着状態に影響を及ぼす可能性が考えられる。

第 4 章において、体臭成分の繊維への収着機構に関する基礎的な知見を得ることを目的に、体臭を構成する各種臭気成分を気相系で繊維と接触させて収着量を測定し、収着における臭気成分と繊維との相互作用について検討を行った。その結果、気相中での臭気成分の各種繊維への収着に寄与するドライビングフォースとして、極性吸着とファンデルワールス力による物理吸着があること、また臭気成分の収着率の大小には、臭気成分の極性の大きさおよび親水性・疎水性が関与していることが明らかになった。

本章では、洗剤が繊維への臭気成分の収着に及ぼす影響を明らかにするため、衣料用洗剤に汎用的に使用されるアニオン、非イオン界面活性剤水溶液および水に各種試験布を浸漬処理した後に、気相系で試験布と臭気成分を接触させて収着率を測定し、その結果から、界面活性剤の介在による繊維への臭気成分の収着機構の変化について検討する。

5.2 実験

5.2.1 試料

(1) 試験布

試験布は第 3 章と同じ JIS 染色堅ろう度試験用添付白布の綿、ウール、ナイロン、ポリエステルの 4 種をそれぞれ 10×5cm に裁断したものを用いた。

(2) 界面活性剤

界面活性剤として、市販の衣料用洗剤に汎用的に用いられているアニオン界面活性剤の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS）、ラウリル硫酸ナトリウム（SLS）、ラウリン酸ナトリウム（C_{12}-Na）、非イオン界面活性剤のアルコールエトキシレート（AE）を選定した（Table 5.1）。

Table 5.1 Profile of surfactants

Surfactant	Carbon chain length	number of EO moles	Active ingredient(%)	Manufacturer
Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS)	10-14	－	96	LION SPECIALTY CHEMICALS CO.,LTD.
Sodium Lauryl Sulfate (SLS)	12	－	99＜	KANTO CHEMICAL CO.,INC.
Sodium Laurate (C_{12}-Na)	12	－	61	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation
Alchol Ethoxylate (AE)	12-14	15	90	LION SPECIALTY CHEMICALS CO.,LTD.

(3) 臭気成分

体臭成分は第 3 章と同じ脂肪酸系化合物のイソ吉草酸およびペラルゴン酸、アルデヒド系化合物のイソバレルアルデヒドおよび 2-ノネナールを選定した。イソ吉草酸、ペラルゴン酸、2-ノネナール（*trans*-2-ノネナール : 以下ノネナール）は東京化成工業製の試薬を、イソバレルアルデヒド（イソ吉草酸アルデヒド）は和光純薬工業製の試薬を用いた。

5.2.2 試験方法

(1) 試験布の浸漬処理

試験布をイオン交換水、または界面活性剤水溶液に室温（20-25℃）で 24 時間浸漬した後、水道水で 3 回溜めすすぎを行い、その後風乾および 105℃、2 時間の絶乾処理を行って、収着試験に使用した。界面活性剤の濃度は市販洗剤の容器に表示されている濃度を参考に、実際の洗濯時の使用濃度を想定し 0.03%[4)]に設定した。各種界面活性剤水溶液の pH は Table 5.2 のとおりである。

Table 5.2 pH of water solution of surfactant

	Surfactant(0.03%)			
	LAS	SLS	C_{12}-Na	AE
pH(20℃)	6.7	7.4	8.7	6.0

(2) 臭気成分の収着率測定法

イソ吉草酸およびノネナールの収着率は第 3 章で検討した方法を用いて測定した。臭気成分はエタノールに溶かし、イソ吉草酸およびイソバレルアルデヒドは 2.0w/v%溶液、ノネナールおよびペラルゴン酸は 1.0w/v%溶液を調製した。浸漬処理を行った試験布を容量 500mL のガラス製三角フラスコに入れ、ここに各種臭気成分のエタノール溶液を

試験布に接触しないように 5μL 滴下してパラフィルムで密封した。この三角フラスコをヒトの皮膚温に近い 32℃[5)]の恒温下に静置し、気化した臭気成分に試験布を 120 分間曝露させた。その後、イソ吉草酸およびノネナールについては、ヘッドスペース部分の気体をガスタイトシリンジで 2mL 採取し、気体中に含まれる臭気成分量をガスクロマトグラフ（以下 GC）によって分析した。

イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の収着率は、GC-SPME 法により測定した。イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の試験布への曝露終了後、ヘッドスペース中の臭気成分を Supelco 社製の SPME（65μm PDMS/DVB）で 20 分間抽出し、熱脱着して GC で測定した。

GC の装置は Agilent 製の Agilent6890N で、カラムは Agilent 製の HP-INNOWAX（0.25mm i.d.×30m、0.25μm）を用いた。GC 分析条件を Table 5.3 に示す。

Table 5.3 Operating condition for GC analysis of body odors

	odors	
	Isovaleric acid, *trans*-2-nonenal, Isovaleraldehyde	Pelargonic acid
Injection temperature	180°C	230°C
Carrier gas	He	He
Oven temperature	100-160°C（5°C/min）	150-210°C（5°C/min）

GC 測定値の日間変動を考慮して、臭気成分の収着実験では対照として各臭気成分について試験布を封入しない空試料を調製し、試験試料と同様の操作を行った空試験を入れて、次式により繊維への臭気成分の収着率を求めた。

繊維への臭気成分の収着率（%）＝〔(Sb－Sm）／Sb〕×100

ここで、Sb は空試験の GC ピーク面積の平均（n=3）、Sm は試験試料の GC ピーク面積の平均（n=3）である。

(3) 統計解析

イオン交換水および界面活性剤浸漬処理後の各種繊維への臭気成分の収着率は、いずれも正規分布に従うと仮定し、条件間での平均値の差について Student's t 検定を実施した。有意差は危険率 5%未満の場合に有意差がある（$p<0.05$）とした。

5.3 結果

5.3.1 界面活性剤が臭気成分の各種繊維への収着に及ぼす影響

各種界面活性剤の浸漬処理による、臭気成分の繊維への収着率（mean±SD, n=3）の変化を Fig.5.1～5.4 に示す。浸漬処理に用いた界面活性剤の種類により、各種臭気成分の繊維への収着に及ぼす影響の大きさが異なっていた。

LAS 処理により、イソ吉草酸の綿およびウールへの収着率が有意に増加した。一方、イソ吉草酸のナイロンに対する収着率は有意に減少した（Fig.5.1）。SLS 処理においては、イソバレルアルデヒドの綿およびナイロンへの収着率が有意に増加し、ウールへの収着率も、有意差は認められなかったものの増加傾向を示した。SLS は LAS と同様スルホン酸系のアニオン界面活性剤であるが、イソ吉草酸の収着率は SLS 処理においては殆ど変化が認められなかった （Fig.5.2）。ラウリン酸ナトリウム（C_{12}-Na）処理により、イソバレルアルデヒドの綿、ポリエステルおよびナイロンへの収着率、ペラルゴン酸のポリエステルへの収着率が有意に増加した（Fig.5.3）。アルコールエトキシレート（AE）処理においては、イソ吉草酸の綿およびウール、イソバレルアルデヒドの綿およびポリエステル、ノネナールの綿への収着率が有意に増加した（Fig.5.4）。

臭気成分に着目すると、ペラルゴン酸とノネナールの繊維への収着は、イソ吉草酸およびイソバレルアルデヒドと比較すると、界面活性剤の影響を受けにくい傾向にあった。

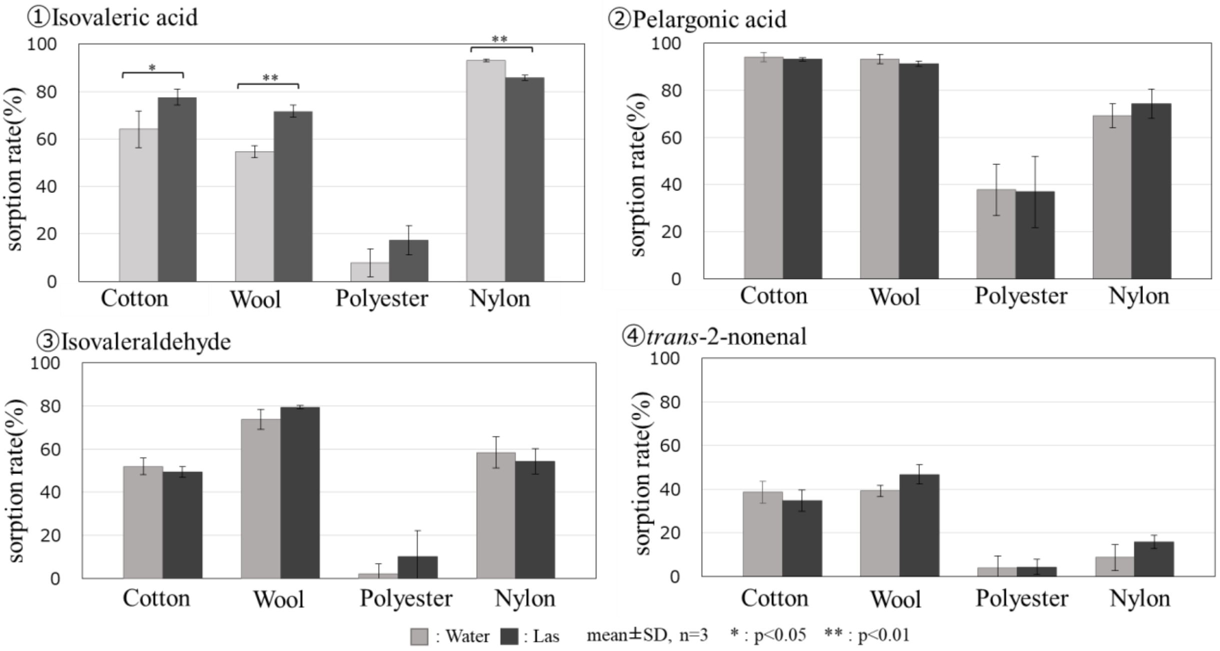


Fig.5.1 Changes in sorption rate of odorous substances by LAS treatment on various fibers

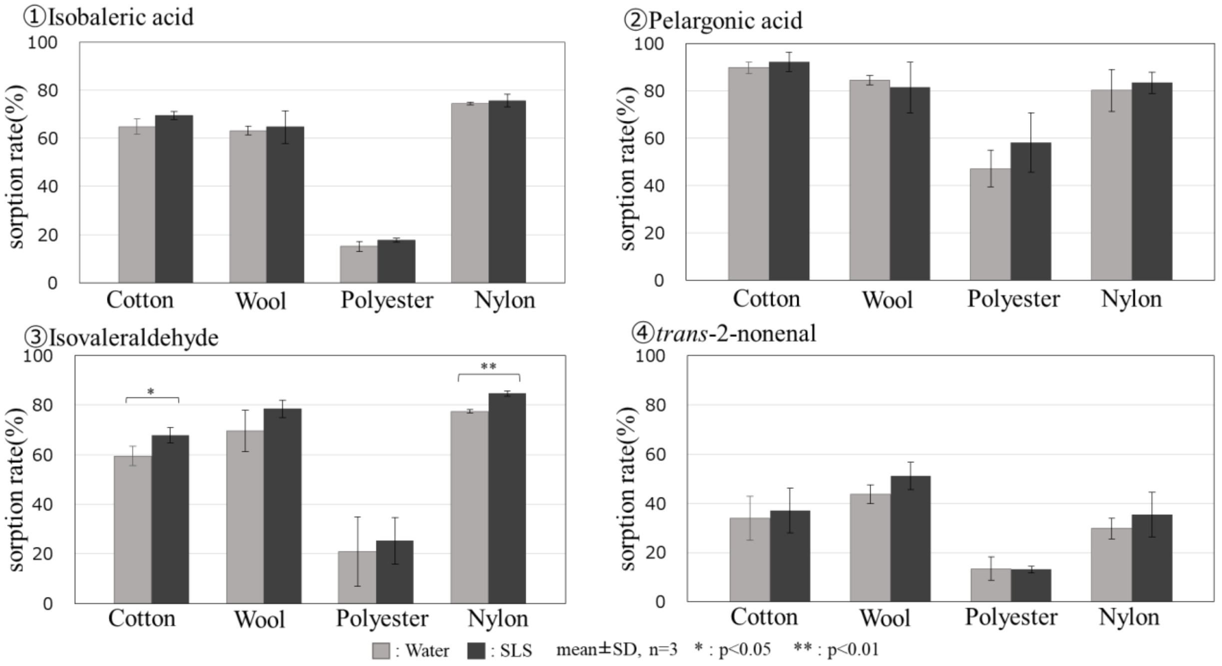


Fig.5.2 Changes in sorption rate of odorous substances by SLS treatment on various fibers

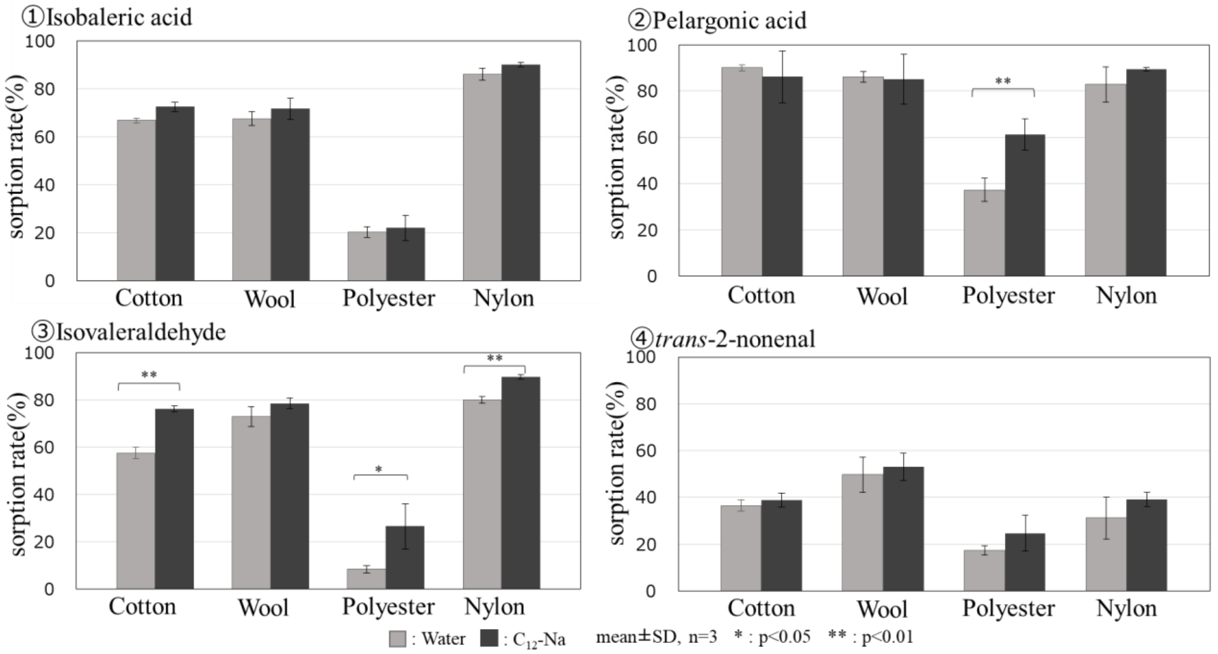


Fig.5.3 Changes in sorption rate of odorous substances by C_{12}-Na treatment on various fibers

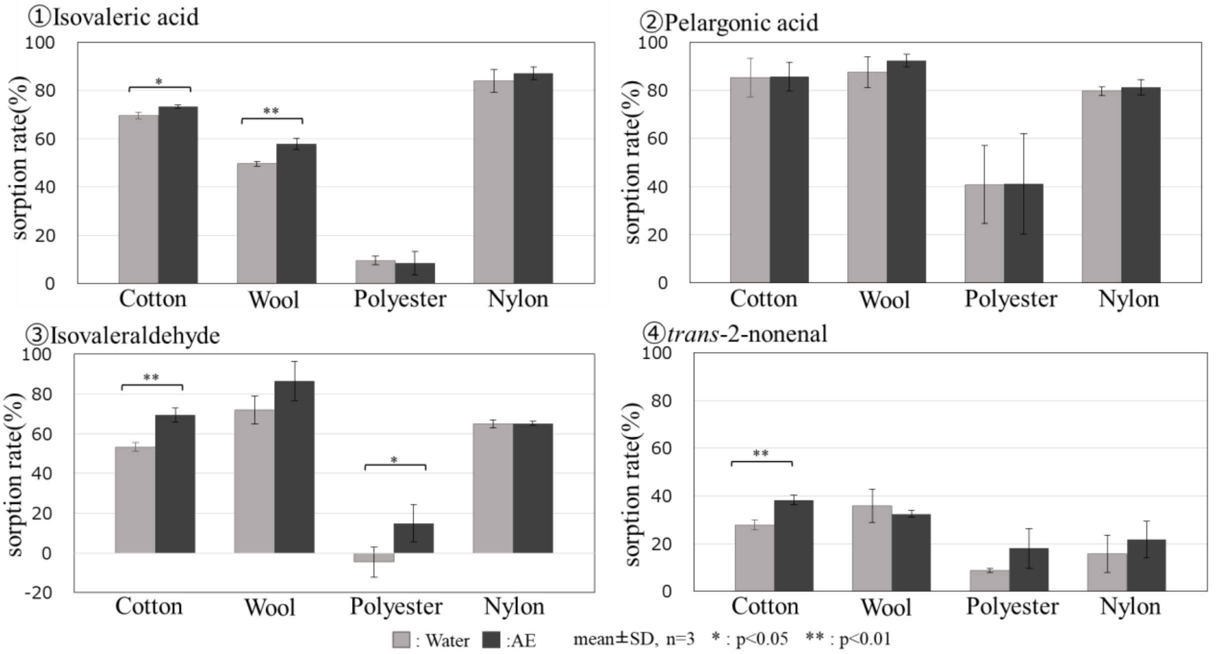


Fig.5.4 Changes in sorption rate of odorous substances by AE treatment on various fibers

5.4 考察

5.4.1 界面活性剤が繊維と臭気物質との相互作用に及ぼす影響

第 3 章において、各繊維の溶解度パラメータ（SP 値）と臭気成分の収着率に相関が認められたことを報告した。SP 値は 2 つの物質間の親和性を計る指標として一般に知られている。界面活性剤が繊維と臭気成分の相互作用に及ぼす影響を評価するため、今回の実験結果から、界面活性剤浸漬処理（以下界面活性剤処理）およびイオン交換水浸漬処理（以下水処理）の 2 系列について、各繊維の SP 値（文献値 [6]）と各種臭気成分の収着率との相関を求め、系列間の比較を行なった。その結果を Fig.5.5～5.8 に示す。活性剤処理により SP 値と収着率の相関係数が大きく変化した臭気成分が認められ、その変化は界面活性剤の種類によって異なった。LAS 処理の場合はイソ吉草酸（Fig.5.5）、SLS 処理の場合はイソバレルアルデヒド（Fig.5.6）、C12-Na 処理の場合はペラルゴン酸およびイソバレルアルデヒド（Fig.5.7）、AE 処理の場合はイソ吉草酸、イソバレルアルデヒドおよびノネナール（Fig.5.8）で相関係数が変化した。

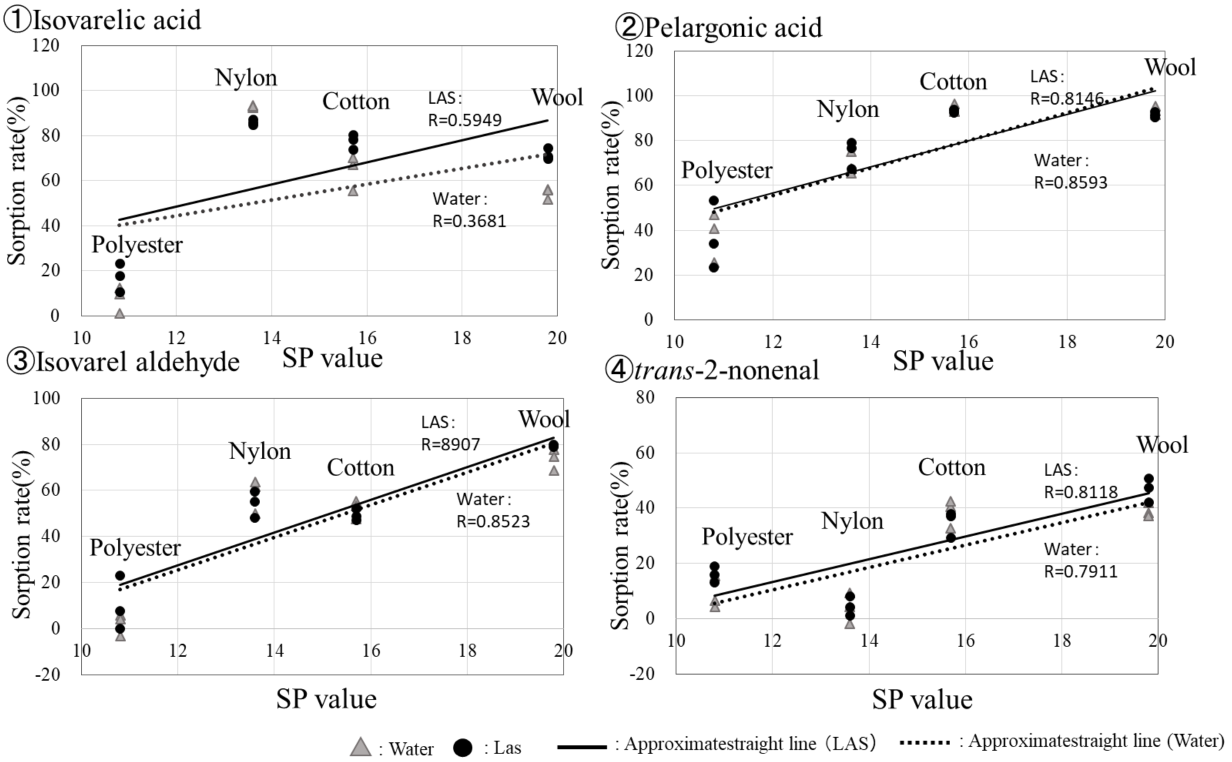


Fig.5.5 Changes in correlation between sorption rate of odorous substances and solubilityparameter of fibers by LAS treatment on various fibers (n=3)

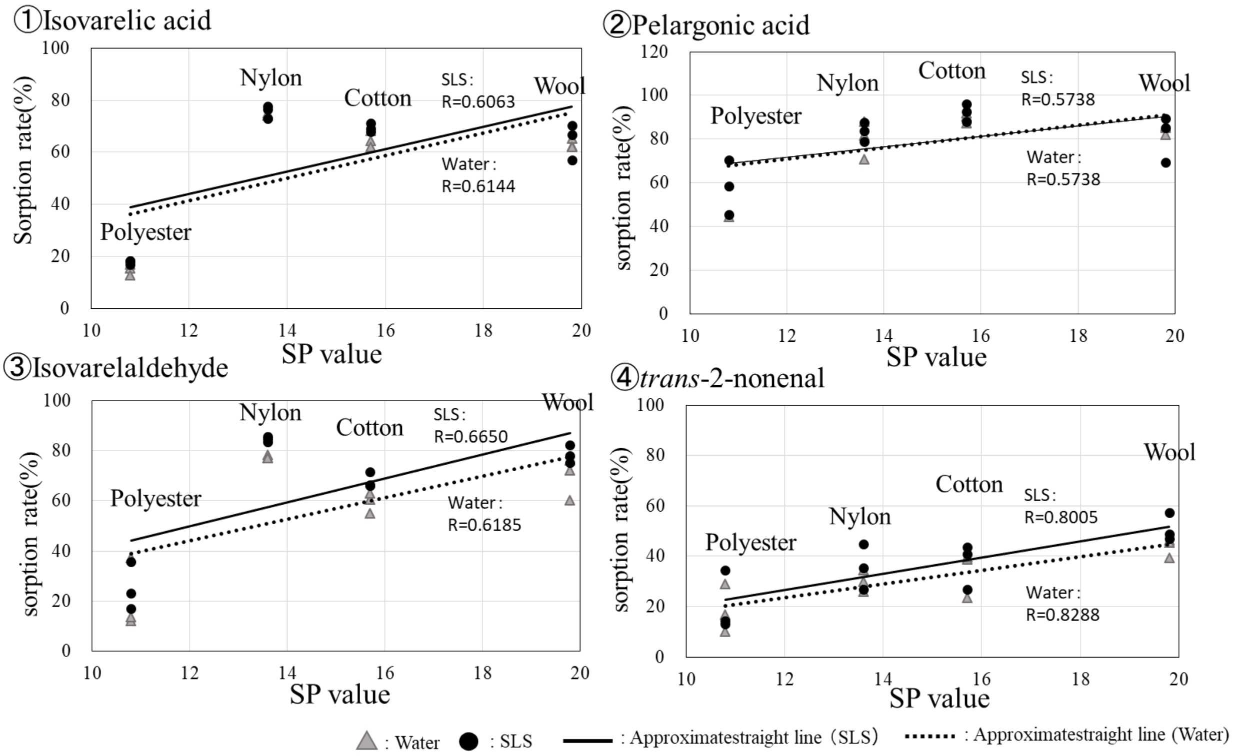


Fig.5.6 Changes in correlation between sorption rate of odorous substances and solubility parameter of fibers by SLS treatment on various fibers (n=3)

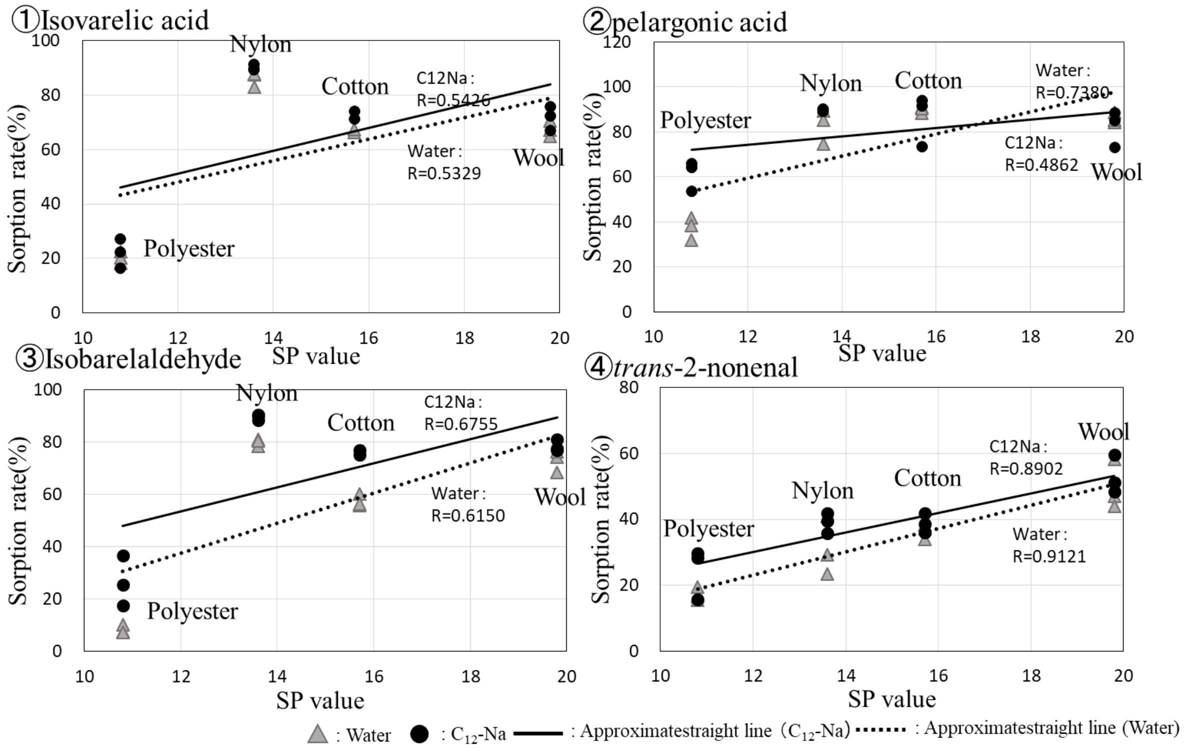


Fig.5.7 Changes in correlation between sorption rate of odorous substances and solubility parameter of fibers by C_{12}-Na treatment on various fibers (n=3)

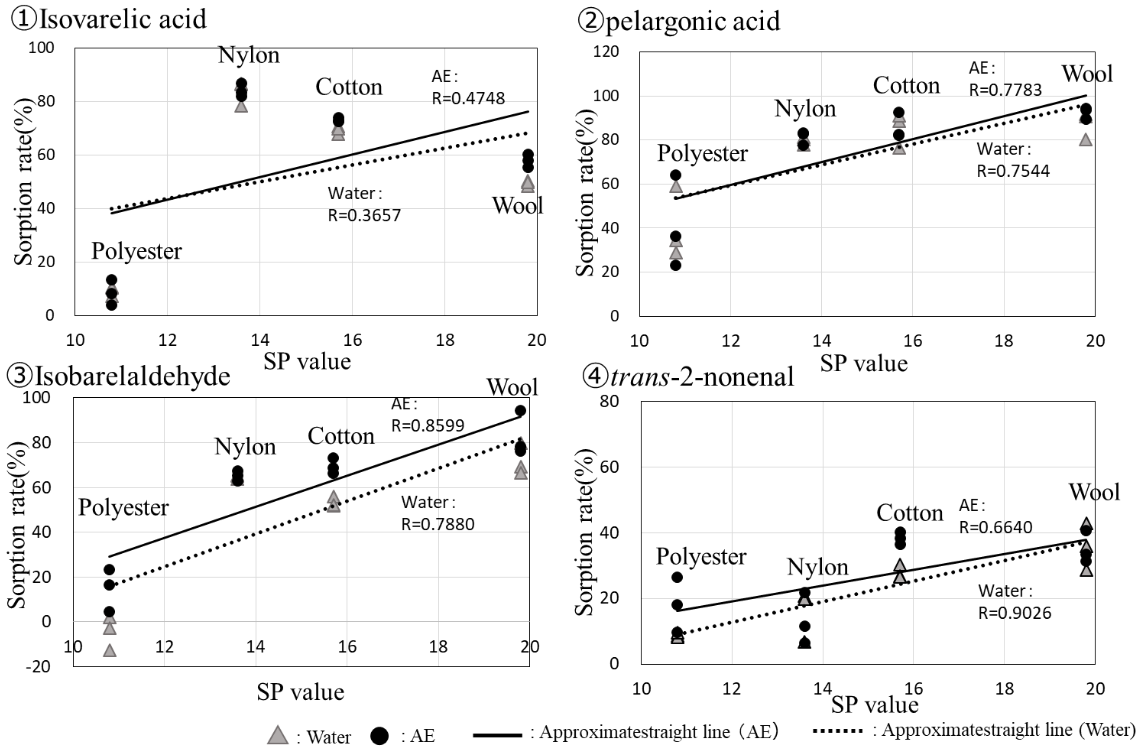


Fig.5.8 Changes in correlation between sorption rate of odorous substances and solubility parameter of fibers by AE treatment on various fibers (n=3)

これらと Fig.5.1～5.4 の結果を照査すると、界面活性剤処理により繊維への収着率が有意に変化した臭気成分と、Fig.5.5～5.8 において収着率と SP 値との相関が変化した臭気成分はほぼ一致していた。すなわち、界面活性剤処理により収着率が大きく変化した臭気成分と繊維の組み合わせにおいては、繊維の SP 値が変化していることがわかった。このことは、界面活性剤が繊維に収着したことによって繊維表面の物理化学的特性値が変化し、そのため臭気成分と繊維の親和性が変化して収着率が影響を受けたことを示唆するものと考えられる。

以下、界面活性剤の種類別に各繊維表面への収着状態と、そこに各種臭気成分が接触した際の相互作用について考察する。

5.4.2 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムが臭気成分の各種繊維への収着に及ぼす影響

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS）の繊維への吸着量について、芳崎ら[1]、今井ら[2]は、ウール＞ナイロン＞綿＞ポリエステルの順に多いことを報告している。今回の検討結果から、繊維に LAS が収着した結果、ウールおよび綿では LAS を介してイソ吉草酸の収着場が増加し、ナイロンでは LAS によりイソ吉草酸の収着が阻害されたと推測できる。ポリエステルへの LAS の収着量は少ないため、臭気成分の収着に LAS 処理が影響しなかったと考えられる。

ウールおよびナイロンへの LAS の収着には、LAS のアルキル基部分と繊維の疎水部分との疎水性相互作用の他、繊維に存在する末端アミノ基と LAS の極性基とのイオン結合が寄与していると考えられる。ウールおよびナイロンの等電点は、pH5 前後[7-8]であり、浸漬処理に使用した LAS 水溶液の pH は 6.7 と等電点よりもやや高いため、末端アミノ基の解離は若干抑制されており、クーロン力よりもファンデルワールス力による収着が優位であると推測される。そのため、親水基を外側に向けて繊維に配向している LAS が多いと仮定すると、4 種の臭気成分のうち、親水性でかつ極性の大きいイソ吉草酸との相互作用が最も強く発現した可能性が考えられる。イソ吉草酸よりも弱い極性をもつイソバレルアルデヒドは、有意差は認められなかったものの、LAS 処理によりウールで収着量が増加し、ナイロンでは減少の傾向となり、イソ吉草酸と似た挙動を示した。このことは、上記の可能性を支持するものと考える。

ペラルゴン酸は極性物質であるが、綿、ウール、ナイロンへの収着率が高いため、LAS 処理の影響が現れにくかったと考える。

イソ吉草酸のナイロンへの収着率が LAS 処理により減少した理由については、前報の考察と合わせて以下のように考えられる。イソ吉草酸のナイロンへの収着には、ナイロンの末端アミノ基とそれ以外にもイソ吉草酸の収着座席が多く存在するため、その収着率が特異的に高いことを示すが、LAS によってイソ吉草酸の収着座席の一部が塞がれたため、収着が阻害されたと推察される。そして LAS によって収着阻害を受けるイ

ソ吉草酸の量が、LAS を介してナイロンに収着するイソ吉草酸の量を上回った結果、全体としての収着率が減少したと考えている。なお、LAS に塞がれる収着座席が何であるかは、更なる解析が必要といえる。

綿への LAS の収着には、綿の水酸基への水素結合と疎水的収着場への相互作用の両方が寄与していると考えられる。したがって、イソ吉草酸の綿への収着率が増加したのは、ウールの場合と同様に、綿に疎水収着をしている LAS の極性基にイソ吉草酸が結合したためと考えている。

5.4.3 ラウリル硫酸ナトリウムが臭気成分の各種繊維への収着に及ぼす影響

今井ら[2)]、木下ら[3)]は、ラウリル硫酸ナトリウム（SLS）の繊維への吸着量は LAS と同じく、ウール＞ナイロン＞綿＞ポリエステルの順に多いことを報告している。SLS のナイロンおよびウールへの収着には、LAS と同様に SLS のアルキル基と繊維の疎水部分との疎水性相互作用の他、繊維に存在する末端アミノ基と SLS の極性基とのイオン結合が寄与していると考えられる。

実験に用いた SLS 水溶液の pH が 7.4 と中性であることから、LAS と同様に SLS の繊維への収着は、ファンデルワールス力による収着が優位であると推測され、SLS は親水基を外側に向けた状態で繊維に配向していると考えられる。したがって、SLS 処理布では、極性物質のイソ吉草酸の方が収着しやすいと考えられるが、Fig.5.2 の結果では極性物質のイソ吉草酸よりも、イソバレルアルデヒドの収着率が顕著に増加した。この理由については以下のように考える。繊維に収着した SLS と臭気成分との相互作用を考えたとき、SLS は LAS よりも極性が小さいため、イソ吉草酸との相互作用は LAS ほど強く発現しない。そして、SLS と臭気成分の収着機構には極性収着よりも疎水性相互作用の寄与の方が大きいため、SLS のアルキル鎖を疎水性の収着場として利用しているイソバレルアルデヒドの収着率が顕著に増加したと考えられる。

疎水性の大きいノネナールで、有意差は認められなかったが、SLS 処理によってナイロンおよびウールへの収着率が増加傾向にあることは、上記の考えを支持していると考えられる。

綿に対するイソバレルアルデヒドの収着率増加は、以下のように考える。SLS の綿への収着には、繊維に存在する水酸基への水素結合と疎水的収着場への相互作用の両方が寄与しており、繊維に収着した SLS と臭気成分との相互作用を考えた時、臭気成分は SLS のアルキル鎖と親水基の両方を収着場として利用できる。しかし前述のとおり、SLS と臭気成分との相互作用における極性収着の寄与は小さいと考えられるため、SLS のアルキル鎖を収着場として活用できるイソバレルアルデヒドの収着率が増加したと推察している。

5.4.4 ラウリン酸ナトリウムが臭気成分の各種繊維への収着に及ぼす影響

浸漬処理によって試験布に収着したラウリン酸ナトリウム（C_{12}-Na）は、すすぎ時に対イオンのナトリウムが水道水に含まれるカルシウムやマグネシウム等の金属イオンに置換されて、金属石けんに変化していると考えられる。そのため繊維表面は水に不溶の金属石けんに覆われた状態となって疎水性が増大し、疎水性が大きい臭気成分であるイソバレルアルデヒド、ペラルゴン酸が繊維表面との疎水的相互作用により収着率を増加させたと考えられる。しかし、ペラルゴン酸はポリエステル以外の繊維においてはもともとの収着率が高いため、C_{12}-Na 処理の影響が表れなかったと考えている。なお、イソ吉草酸およびノネナールの C_{12}-Na 処理布への収着率も、有意差は認められないが、いずれの繊維に対して増加傾向にあり、これにも金属石けんの収着による繊維表面の疎水化が寄与していると考えられる。

5.4.5 アルコールエトキシレートが臭気成分の各種繊維への収着に及ぼす影響

Weatherburn[9]は、非イオン界面活性剤の綿への吸着量はウール・ナイロンのおよそ 5 倍であることを報告していることから、綿にはウール・ナイロンよりも多量の AE が収着しており、これを介して臭気成分の収着率が増加したと考えられる。アルコールエトキシレート（AE）は分子構造中に大きな親水基を持つため、綿への収着には、AE のアルキル基部分による疎水結合よりも、親水基と綿の水酸基との水素結合が大きく寄与していると推測される。この場合、AE はアルキル鎖を外側に向けて配向するため、臭気成分を接触させたときにイソ吉草酸よりも疎水性が大きいイソバレルアルデヒドおよびノネナールの収着率が顕著に増加したと考える。

AE のウールに対する収着には、ウールの疎水的収着場と AE のアルキル鎖部分との相互作用が、繊維の官能基への結合よりも大きく寄与すると推測される。その場合、AE は親水基を外側に向けて配向していると考えられる。ここに臭気成分を接触させたとき、外側を向いた AE の親水基部分に水溶性が高いイソ吉草酸が収着し、収着率が増加したと考えている。

ポリエステルへの AE 処理により、脂肪酸系臭気成分のイソ吉草酸およびペラルゴン酸の収着率に大きな変化は認められなかったが、アルデヒド系臭気成分のイソバレルアルデヒドの収着率は有意に増加した。同じくアルデヒド系のノネナールの収着率も有意差は認められなかったが増加傾向にあった。この理由については、以下のように考える。

各種臭気成分の収着率に着目すると、ポリエステルの水処理布へのアルデヒド系臭気成分の収着率は脂肪酸系臭気成分の収着率よりも小さい。このことから、他の繊維と比べるとわずかではあるが、ポリエステル表面に、アルデヒド系臭気成分は収着しにくいが、脂肪酸系臭気成分は収着しやすいサイトが存在すると推測される。ポリエステル分子の直鎖部分には反応性の官能基が存在しないが、末端基としてカルボキシル基と水酸基を持つことが知られており [10]、ここが脂肪酸系臭気成分の収着場であると考えられ

る。ポリエステルへの AE 処理の際にも、この末端カルボキシル基と水酸基が、AE の収着場として機能したと考えられる。即ち、ポリエステルへの AE 処理により、AE の親水基部分が繊維末端の水酸基およびカルボキシル基と水素結合する。その結果、外側を向いて配向した AE のアルキル鎖部分がアルデヒド系臭気成分の収着場となったと考えている。脂肪酸系の臭気成分は、AE によってポリエステルの末端基への収着が阻害されるが、AE のアルキル基部分への疎水収着により末端基への収着阻害分が相殺され、その結果、全体としての収着率に大きな変化が現れなかったと推測する。有意差は認められなかったが、AE 処理によりイソ吉草酸のポリエステルへの収着率がわずかに減少しているのは、ポリエステルへの直接の収着が AE によって阻害された可能性が考えられる。

5.4.6 解析方法の妥当性

本検討の解析では、水および界面活性剤処理後の各種繊維への臭気成分の収着率がいずれも正規分布に従うと仮定し、条件間での平均値の差の検定を Student’s t-test を用いて行った。一般に、母集団の分散が不明な場合には、データが正規分布していないことを想定し、有意差検定にノンパラメトリック検定を用いることがある。そこで、検定方法の妥当性を判断するため、今回の実験結果についてノンパラメトリック検定である Mann–Whitney U test で有意差検定を行い、Student’s t-test による有意差検定の結果と比較した。

Mann–Whitney U test は比較する 2 グループの合計サンプル数が 7 以上でないと危険率 5%の有意差を検出できないため、水処理群について、収着率データをプールし、n=12 として検定を行った（Table 5.4）。有意差検定の結果を Table 5.5～5.8 に示す。

Table 5.4 Sample size used for significance test

	Student’s t-test	Mann–Whitney U test
Water treatment group	n=3	n=12*
Surfactant treatment group	n=3	n=3

*Pooled sorption data of odorous substances for various fibers after water treatment

Table 5.5 Significance test result (1) Comparison of LAS treatment group and water treatment group

		有意差あり：p<0.05, p<0.01　有意差なし：N.S.			
		繊維			
	検定方法	綿	ウール	ポリエステル	ナイロン
イソ吉草酸	Student's t-test	p<0.05	p<0.01	N.S.	p<0.01
	Mann–Whitney U test	p<0.01	p<0.01	N.S.	N.S.
ペラルゴン酸	Student's t-test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	Mann–Whitney U test	N.S.	N.S.	N.S.	p<0.05
イソバレルアルデヒド	Student's t-test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	Mann–Whitney U test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
2-ノネナール	Student's t-test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	Mann–Whitney U test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.

Table 5.6 Significance test result (2) Comparison of SLS treatment group and water treatment group

		有意差あり：p<0.05, p<0.01　有意差なし：N.S.			
		繊維			
	検定方法	綿	ウール	ポリエステル	ナイロン
イソ吉草酸	Student's t-test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	Mann–Whitney U test	N.S.	p<0.01	N.S.	N.S.
ペラルゴン酸	Student's t-test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	Mann–Whitney U test	N.S.	N.S.	p<0.05	N.S.
イソバレルアルデヒド	Student's t-test	p<0.05	N.S.	N.S.	p<0.01
	Mann–Whitney U test	p<0.01	N.S.	p<0.05	p<0.01
2-ノネナール	Student's t-test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	Mann–Whitney U test	N.S.	p<0.05	N.S.	N.S.

Table 5.7 Significance test result (3) Comparison of C_{12}-Na treatment group and water treatment group

		有意差あり：p<0.05, p<0.01 有意差なし：N.S.			
		繊維			
	検定方法	綿	ウール	ポリエステル	ナイロン
イソ吉草酸	Student's t-test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	Mann–Whitney U test	N.S.	p<0.05	N.S.	N.D.
ペラルゴン酸	Student's t-test	N.S.	N.S.	p<0.01	N.S.
	Mann–Whitney U test	N.S.	N.S.	p<0.05	p<0.05
イソバレルアルデヒド	Student's t-test	p<0.01	N.S.	p<0.05	p<0.01
	Mann–Whitney U test	p<0.05	N.S.	p<0.05	p<0.01
2-ノネナール	Student's t-test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	Mann–Whitney U test	N.S.	p<0.05	p<0.05	p<0.05

Table 5.8 Significance test result (4) Comparison of AE treatment group and water treatment group

		有意差あり：p<0.05, p<0.01 有意差なし：N.S.			
		繊維			
	検定方法	綿	ウール	ポリエステル	ナイロン
イソ吉草酸	Student's t-test	p<0.05	p<0.01	N.S.	p<0.01
	Mann–Whitney U test	p<0.01	N.S.	N.S.	N.S.
ペラルゴン酸	Student's t-test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	Mann–Whitney U test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
イソバレルアルデヒド	Student's t-test	p<0.01	N.S.	p<0.05	N.S.
	Mann–Whitney U test	p<0.01	N.S.	N.S.	N.S.
2-ノネナール	Student's t-test	p<0.01	N.S.	N.S.	N.S.
	Mann–Whitney U test	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.

Mann-Whitney U test での検定の結果、10 対のデータについて、Student's t-test では検出されなかった有意差が検出された。それとは反対に、Student's t-test で有意差が検出されたが、Mann-Whitney U test では検出されなかったデータが 5 対あった。

Student's t-test は Mann-Whitney U test よりも有意差の検出力が高いことが知られているが、今回の検定では Mann-Whitney U test の方が有意差の検出数が多かった。これは Mann-Whitney U test において、水処理群のサンプルサイズを 12 と大きくしたことにより、サンプルサイズが 3 の Student's t-test よりも有意差の検出力が高まったためと考えられる。

一方で、Student’s t-test で有意差が検出されたが、Mann-Whitney U test では検出されないデータが 5 対存在しており、その理由については以下のように考える。

Student’s t-test がサンプル群の平均値を比較して検定するのに対し、Mann-Whitney U test はサンプル群の中央値を比較する検定法である。今回の Mann-Whitney U test による検定においては、n=12 の水処理群と、n=3 の界面活性剤処理群のそれぞれ中央値を比較しているため、一部のデータについては、水処理群の中央値が本来のデータ（n=3）から離れた値となり、そのために有意差が検出されなかったと考えられる。すなわち、本来検出されるはずの有意差が見落とされてしまった可能性がある。

このことから、本検討における有意差検定には、n=3 のサンプル群の平均値を比較できる t-test の使用が妥当であると考え、以降の検討でも Student’s t-test を用いて群間の比較を行なうことにした。

5.5 結論

洗濯が繊維への臭気成分の収着に及ぼす影響を検討するため、各種界面活性剤水溶液に試験布を浸漬し、乾燥させた後の臭気成分の収着率を測定した。その結果、以下の点が明らかになった。

(1)洗剤用の界面活性剤水溶液に繊維を浸漬することにより、気相系における臭気成分の収着率が変化する。界面活性剤浸漬処理により、繊維への収着率が有意に変化した臭気成分と繊維との組み合わせにおいては、繊維の SP 値が変化していることが示唆された。このことから、繊維に界面活性剤が収着した結果、界面活性剤の介在によって、臭気成分の繊維への収着機構が変化したものと考えられる。

(2)LAS は構造内にベンゼン環を有しており極性が大きいため、極性物質のイソ吉草酸との相互作用が強い。LAS 処理により、綿およびウールへのイソ吉草酸の収着率は増加し、ナイロンへのイソ吉草酸の収着率は減少した。綿およびウールにおいては、先に繊維に収着している LAS を介することでイソ吉草酸の収着量が増加すると考えられる。ナイロンの場合は、繊維に数多く存在するイソ吉草酸の収着座席が LAS によって塞がれ、その結果、イソ吉草酸の繊維への収着が阻害されて収着率の減少に繋がったと推測している。

(3)SLS 処理により、綿およびナイロンへのイソバレルアルデヒドの収着率が増加した。SLS は LAS よりも極性が小さいため、極性物質である脂肪酸系の臭気成分との相互作用よりも、アルデヒド系の臭気成分との疎水的相互作用の方が強く現れた結果と推測している。

(4)C_{12}-Na 処理により、綿およびナイロンへのイソバレルアルデヒドの収着率が増加した。また、ポリエステルへのイソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の収着率が増加した。C_{12}-Na はすすぎ時に水道水中の金属イオンにより金属石けんを形成するため、これが繊維の表面を疎水化し、その結果、疎水性の臭気成分の収着率が増加したと考

えている。

(5)AE 処理により、綿へのイソ吉草酸、イソバレルアルデヒドおよびノネナールの収着率が増加した。AE への綿への収着には、綿に存在する水酸基への水素結合が大きく寄与していると推測される。その場合、AE はアルキル鎖を外側に向けて繊維に配向していることになり、臭気成分は AE のアルキル鎖部分に疎水収着していると推測される。AE 処理により、ウールへのイソ吉草酸の収着率も増加した。これはウールに疎水吸着をした AE の親水基部分にイソ吉草酸が収着した結果と考えている。ポリエステルでは、AE 処理によりイソバレルアルデヒドの収着率が増加した。ポリエステル繊維の末端基である水酸基およびカルボキシル基に水素結合した AE を介し、イソバレルアルデヒドが疎水収着をした結果と考えている。

(6)ペラルゴン酸とノネナールは、イソ吉草酸およびイソバレルアルデヒドと比較すると、界面活性剤の影響を受けにくかった。この理由として、ペラルゴン酸はポリエステル以外の繊維への収着率が高いため、界面活性剤による影響が発現しにくかったものと考えられる。ノネナールについては、繊維への収着機構において極性収着よりも疎水的相互作用の寄与が非常に大きいと考えられる。そのため、ノネナールよりも極性の大きい臭気成分と比較すると全般的に繊維への収着率が低く、その傾向は繊維に収着した界面活性剤を介しても変わらなかったものと考えている。

本検討の結果、衣料用洗剤に含まれる界面活性剤が繊維に収着することにより、繊維への臭気成分の収着率が変化し、またその変化は洗浄に用いた界面活性剤の種類によって異なることが明らかとなった。

＜引用文献＞

1) 芳崎弘一郎, 荒井明彦, 油化学, 各種繊維に対するアニオン界面活性剤の吸着性, **23**(11), 730-736 (1974)

2) 今井甲子男, 下平佳江, 洗濯後の界面活性剤残留量について, 長野県短期大学紀要, **41**, 39-43 (1986)

3) 木下英明, 古林美恵, 活水論文集, アニオン系界面活性剤の羊毛、ナイロン、綿、およびポリエステルに対する吸着, **31**, 37-42 (1988)

4) 鄭　好根, 時田直恵, 米山雄二, スポーツウェアの伸縮性に及ぼす洗剤の影響, 材料技術, **33**(6), 119-125 (2015)

5) 田村照子, サーモグラフィによる全身および区分別平均皮膚温の推定, 家政学雑誌, **31**(6), 461-463 (1980)

6) 桑原宣彰, 陶智子, 尾畑納子, 古川清兵衛, 繊維へのホルムアルデヒドの吸着に及ぼす水の影響, 繊消誌, **31**(2), 87 -94 (1990)

7) 須沢利郎, 湯沢元康, Studies on Adsorption Properties and ζ-Potential of Fibrous Substances in Surface Active Agent Solutions. VII., 油化学, **15**(1), 20-26(1966)

8) 佐貫治夫, 繊維と工業, 洗毛および乾毛について, **3**(1), 24-34(1970)

9) A. S. Weatherburn, G. H. Bayley, The Sorption of Synthetic Surface-Active Compounds by Textile Fibers, *Texile Research J.,* **22**, 797-804(1952)

10) 成田　宏, 奥田善正, ポリエステル繊維のアルカリ処理と末端基数の変化, 繊維学会誌, **44**(3), 137-141(1988)

第 6 章

臭気成分の繊維への収着に及ぼす柔軟仕上げ剤の影響

6.1 目的

衣服を長期間着用すると、肌着に体臭が収着し、洗濯では落としきれないという声が多く聞かれる。この原因として、着用や洗濯の繰り返しにより繊維表面に何らかの変化が生じ、体臭の繊維への収着に影響を及ぼしている可能性が考えられる。

第 5 章において、衣服のケアとして行っている洗濯が臭気成分の繊維への収着に及ぼす影響を明らかにするため、衣類用洗剤の主成分であるアニオン界面活性剤および非イオン界面活性剤について検討を行った。その結果、洗剤に含まれる界面活性剤が繊維に収着することにより、繊維への臭気成分の収着率が変化することが明らかになった。

日常の衣類ケアでは洗濯の後に、衣類の風合い向上や香り付けを目的に柔軟仕上げを使用する場合が多く、最近の調査では生活者の約 7 割となっている [1)]。一般に洗濯の繰返しにより衣類の繊維には損傷や収縮が発生し、衣類本来の弾力性や柔らかさが失われて、固くざらざらとした感触に変化する。柔軟仕上げ剤は繊維表面に吸着して表面を円滑にし、衣類の風合いを回復して、着用時の快適性を維持するために使用される [2)]。柔軟仕上げ剤の主基材にはカチオン界面活性剤が用いられ、洗濯のすすぎ工程においてカチオン界面活性剤が繊維表面に極性相互作用および疎水的相互作用によって収着して、平滑性と潤滑性を向上させる働きがある [3)]。

本章では、柔軟仕上げ剤が繊維への臭気成分の収着に及ぼす影響を明らかにするため、柔軟仕上げ剤の基材として使用されるカチオン界面活性剤で各種試験布に柔軟処理を行った後に、気相系で試験布と臭気成分を接触させて収着率を測定し、その結果から、カチオン界面活性剤の介在による繊維への臭気成分の収着機構の変化について検討する。

6.2 実験

6.2.1 試料

(1) 試験布

試験布は第 3 章と同じ JIS 染色堅ろう度試験用添付白布の綿、ウール、ナイロン、ポリエステルの 4 種をそれぞれ 10×5cm に裁断したものを用いた。

(2) カチオン界面活性剤

カチオン界面活性剤として、エステル型第四級アンモニウム塩の N,N-ジステアロイルオキシエチル-N-メチル, N-ヒドロキシエチルアンモニウムサルフェート（ライオンスペシャリティケミカルズ製ライオンソフターEQ）を使用した。その化学構造を Fig.6.1 に示す。本品はトリオキシエチレンメチルアンモニウム塩メトサルフェートの脂肪酸エステルであり、生分解性に優れた柔軟仕上げ剤基材として市販されている。

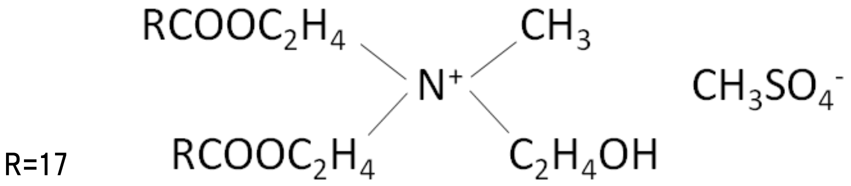


Fig.6.1 Structure of N, N-Distearoyl oxyethyl-N-methyl, N-hydroxyethyl ammonium methylsulfate（TES）

(3) 臭気成分

体臭成分は第 3 章と同じ脂肪酸系化合物のイソ吉草酸およびペラルゴン酸、アルデヒド系化合物のイソバレルアルデヒドおよび 2-ノネナールを選定した。イソ吉草酸、ペラルゴン酸、2-ノネナール（*trans*-2-ノネナール : 以下ノネナール）は東京化成工業製の試薬を、イソバレルアルデヒド（イソ吉草酸アルデヒド）は和光純薬工業製の試薬を用いた。

6.2.2 試験方法

(1) 試験布の柔軟処理

試験布をイオン交換水、または N,N-ジステアロイルオキシエチル-N-メチル, N-ヒドロキシエチルアンモニウムサルフェート（以下 TES）の水溶液に室温（20-25℃）で 24 時間浸漬した後、風乾および 105℃、2 時間の絶乾処理を行って、収着試験に使用した。TES 水溶液の濃度は文献情報 [3)]を参考に、濃縮タイプ柔軟仕上げ剤に含まれるカチオン界面活性剤量を約 25%とし、水 30L 当たりの標準使用量が 10mL であることから、試験布の柔軟処理溶液の TES 濃度は 80ppm とした。溶液調製の際に TES のゲル化が起こるため、塩化カルシウム 3ppm を添加してゲル化を抑制した。調製した TES 水溶液の pH は 5.4 であった。

(2) 臭気成分の収着率測定法

臭気成分の収着率は第 3 章で検討した方法を用いて測定した。臭気成分はエタノールに溶かし、イソ吉草酸およびイソバレルアルデヒドは 2.0w/v%溶液、ノネナールおよびペラルゴン酸は 1.0w/v%溶液を調製した。浸漬処理を行った試験布を容量 500mL のガラス製三角フラスコに入れ、ここに各種臭気成分のエタノール溶液を試験布に接触しないように 5μL 滴下してパラフィルムで密封した。この三角フラスコをヒトの皮膚温に近い 32℃の恒温下に静置し、気化した臭気成分に試験布を 120 分間曝露させた。その後、イソ吉草酸およびノネナールについては、ヘッドスペース部分の気体をガスタイトシリンジで 2mL 採取し、気体中に含まれる臭気成分量をガスクロマトグラフ（以下 GC）

によって分析した。イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の収着率は、GC-SPME法により測定した。イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の試験布への曝露終了後、ヘッドスペース中の臭気成分を Supelco 社製の SPME（65μm PDMS/DVB）で 20 分間抽出し、熱脱着して GC で測定した。

GC の装置は Agilent 製の Agilent6890N で、カラムは Agilent 製の HP-INNOWAX（0.25mm i.d.×30m、0.25μm）を用いた。GC 分析条件を Table 6.1 に示す。

Table 6.1 Operating condition for GC analysis of body odors

	odors	
	Isovaleric acid, *trans*-2-nonenal, Isovaleraldehyde	Pelargonic acid
Injection temperature	180°C	230°C
Carrier gas	He	He
Oven temperature	100-160°C（5°C/min）	150-210°C（5°C/min）

GC 測定値の日間変動を考慮して、臭気成分の収着実験では対照として各臭気成分について試験布を封入しない空試料を調製し、試験試料と同様の操作を行った空試験を入れて、次式により繊維への臭気成分の収着率を求めた。

繊維への臭気成分の収着率（%）＝〔(Sb－Sm）／Sb〕×100

ここで、Sb は空試験の GC ピーク面積の平均（n=3）、Sm は試験試料の GC ピーク面積の平均（n=3）である。

6.2.3 統計解析

第 5 章と同様に、TES 浸漬処理（以下 TES 処理）とイオン交換水浸漬処理（以下水処理）条件間での平均値の差について Student's t 検定を実施した。有意差は危険率 5%未満の場合に有意差がある（$p<0.05$）とした。

6.3 結果および考察

TES 処理による各種臭気成分の繊維への収着率の変化（mean±SD, n=3）を Fig.6.2 に示す。TES 処理により、綿へのイソ吉草酸、イソバレルアルデヒドの収着率が有意に増加しており、特にイソバレルアルデヒドの収着率は大きく増加していた。

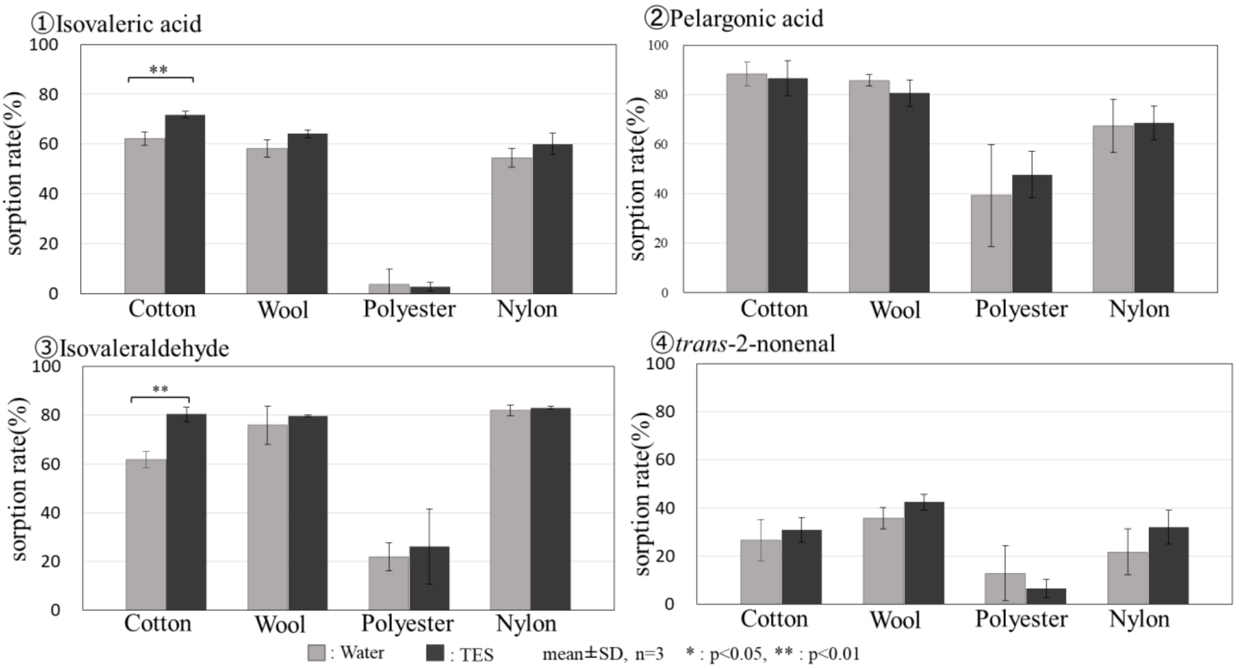


Fig.6.2 Changes in sorption rate of odorous substances by TES treatment on various fibers

綿への TES の収着には、TES のカチオン基と綿に存在する水酸基との水素結合が寄与していると考えられる。この時、TES は疎水基を外側に向けて配向していると推測できる。井上[4)]らは、柔軟仕上げ処理により綿は疎水化すると報告しており、このことは柔軟仕上げ剤分子の疎水基が綿繊維の表面を覆うことで、繊維表面を疎水的に変化させていることを示唆している。したがって、イソ吉草酸、イソバレルアルデヒドは TES のアルキル鎖部分への疎水吸着により、綿への収着率が有意に増加したと考える。イソ吉草酸よりも疎水性が高いイソバレルアルデヒドは顕著に収着率が増加したことは、これを支持している。また有意差は認められなかったが、ノネナールもイソ吉草酸、イソバレルアルデヒドと同じ傾向を示していた。ペラルゴン酸に関しては、ポリエステル以外の繊維に対して水処理の条件で収着率が高いため、TES 処理を行った布への収着率の変化が現れにくかったと推測している。

綿以外の繊維においては、いずれの臭気成分についても TES 処理と水処理との間で収着率に有意差は認められなかった。木下[5)]は、カチオン界面活性剤水溶液に綿、ウール、ナイロン、ポリエステルを 24 時間浸漬して、繊維へのカチオン界面活性剤の吸着量を測定しており、吸着量はウールが最も多く、次いで綿およびナイロンとなり、その

量はウールの 2/3~1/6 程度であると報告している。本検討ではウールおよびナイロンの水処理と TES 処理後の各種臭気成分の収着率の間に有意差は認められず、木下[5)]の報告から予測される結果とは異なるものとなった。その理由については以下のように考える。

ウール、ナイロンに対する TES の収着機構として、繊維に存在する末端カルボキシル基と TES のカチオン基とのイオン性相互作用と、繊維の疎水部分と TES のアルキル鎖との疎水性相互作用が考えられる。ウールおよびナイロンの等電点は、pH5 前後であり[6-7)]、浸漬処理に使用した TES 水溶液の pH は 5.4 とほぼ等電点に等しいことから、TES 浸漬処理中での繊維の実効電荷は極めて小さい状態である。そのため、TES と繊維の相互作用におけるクーロン力の寄与は非常に小さくなり、TES の繊維への収着量が少ないことから、臭気成分の繊維への収着率に大きな変化が生じなかったと考えている。

また木下[5)]は、ポリエステルに対するカチオン界面活性剤の吸着量は非常に少なく、ウールの 1/10~1/20 程度であると報告している。ポリエステルの直鎖部分には反応性の官能基が存在しないことから、TES のポリエステルへの収着に寄与する相互作用は、TES のアルキル鎖部分との疎水性相互作用がほとんどであり、収着量はわずかであると推測できる。ポリエステルの水処理と TES 処理による各種臭気成分収着量に有意差を伴う変化が認められなかったのは、ポリエステルへの TES の収着量が少なかったためと考えられる。

TES が繊維と臭気成分の相互作用に及ぼす影響を評価するため、TES 処理および水処理の 2 系列について、各繊維の SP 値（文献値[8)]）と各種臭気成分の収着率との相関を求め、系列間の比較を行なった。その結果を Fig. 6.3 に示す。

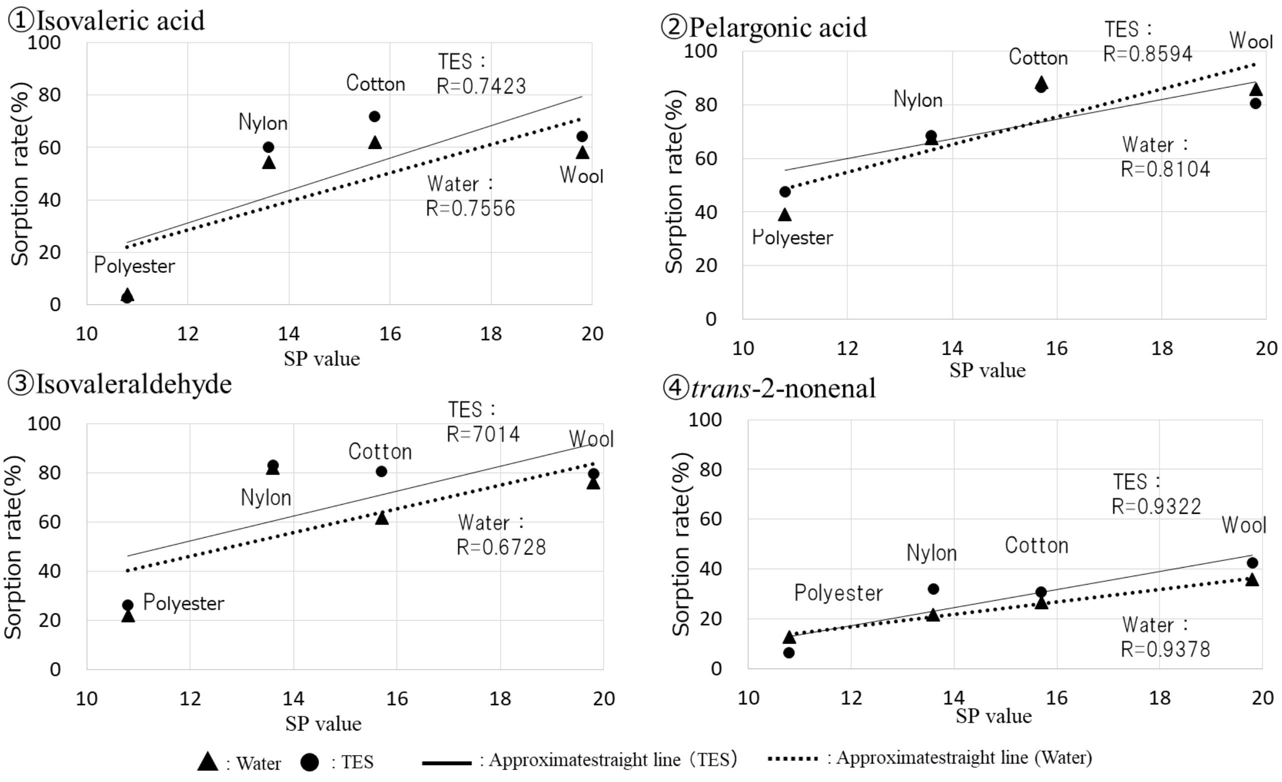


Fig.6.3 Changes in correlation between sorption rate of odorous substances and solubility parameter of fibers by TES treatment on various fibers (n=3)

TES 処理および水処理の 2 系列間で、SP 値と収着率の相関係数に大きな変化は認められなかった。このことは、綿以外の繊維では TES 処理による繊維の物理化学的特性値の変化が少ないことを示唆しており、ウール、ナイロンおよびポリエステルにおいて TES の収着量が少ないため、臭気成分の各繊維への収着率に大きな変化が現れなかったことを裏付けていると考える。

6.4 結論

洗濯時に使用される柔軟仕上げ剤が繊維への臭気成分の収着に及ぼす影響を検討するため、柔軟仕上げ剤に使用されるカチオン界面活性剤である N,N-ジステアロイルオキシエチル-N-メチル, N-ヒドロキシエチルアンモニウムサルフェート（TES）水溶液に試験布を浸漬し、乾燥させた後の臭気成分の収着率を測定した。その結果、以下の点が明らかになった。

(1) TES 浸漬処理により、綿へのイソ吉草酸、イソバレルアルデヒドの収着率が有意に増加し、特にイソバレルアルデヒドの収着率は大きく増加していた。イソ吉草酸およびイソバレルアルデヒドは、綿に収着した TES のアルキル鎖部分への疎水吸着により、綿への収着率が有意に増加したと考えられる。イソ吉相酸と比較して、より疎水

性が高いイソバレルアルデヒドの収着率の増加が顕著であったことは、これを支持している。

(2)綿以外の繊維においては、TES 処理が臭気成分の収着率に及ぼす影響は小さかった。ウール、ナイロンについては、浸漬処理に用いた TES 水溶液の pH がウールおよびナイロンの等電点とほぼ等しかったことから繊維の実効電荷が非常に小さくなり、その結果、TES とのイオン性相互作用が抑制され、繊維への TES の収着量が低く抑えられたためと考えられる。ポリエステルについては、繊維の直鎖部分に反応性の官能基が存在しないため TES との相互作用が弱く、TES の収着量がわずかであった結果、臭気成分の収着率に大きな変化が生じなかったと考えられる。

(3) TES が繊維と臭気成分の相互作用に及ぼす影響を評価するため、TES 処理およびイオン交換水処理の 2 系列について、各繊維の SP 値と各種臭気成分の収着率との相関を求め、系列間の比較を行なった。その結果、両系列間で、SP 値と収着率の相関係数に大きな変化は認められなかった。このことは、綿以外の繊維では TES 処理による繊維の物理化学的特性値の変化が少ないことを示唆しており、ウール、ナイロンおよびポリエステルへの TES の収着量が少ないため、臭気成分の各繊維への収着率に大きな変化が現れなかったことを裏付けていると考えられる。

本検討の結果、柔軟仕上げ処理により綿に対するイソ吉草酸、イソバレルアルデヒドの収着率が増加することが明らかになった。また本実験条件下においてはウールおよびナイロンの等電点が柔軟仕上げ剤の pH と近いことから、柔軟仕上げ剤成分の収着は少なく、臭気成分の収着への影響は小さいことがわかった。

＜引用文献＞

1) 株式会社オレンジページニュースリリース, 「洗濯用柔軟剤を使う人 7 割、うち 9 割以上が「香りつき」購入」, 2018 年 6 月 18 日発行
2) 佐藤利男, 葛見 衛, 平織おむつ地の洗たく疲労性と柔軟剤処理によるぬれ特性と風合の変化について, 繊消誌, **15**(8), 354 -360(1974)
3) 宮坂広夫, 最近の家庭用柔軟仕上げ剤の開発について, オレオサイエンス, **5**(10), 463-471(2005)
4) 井上真理, 佐野優子, 宇山美帆, 丹羽雅子, 柔軟処理による布の風合いならびに熱・水分移動特性の変化と着用快適感, 繊学誌, **53**(6), 226-238(1997)
5) 木下英明, すすぎに関する研究 （第 3 報） アニオン系, カチオン系, および非イオン系界面活性物質の羊毛, ナイロン, 綿およびポリエステルに対する吸着量, 日本家政学会誌，**39**(12), 1303-1306(1988)
6) 須沢利郎, 湯沢元康, Studies on Adsorption Properties and ζ-Potential of Fibrous Substances in Surface Active Agent Solutions. VII., 油化学, **15**(1), 20-26(1966)
7) 佐貫治夫, 洗毛および乾毛について, 繊維と工業, **3**(1), 24-34(1970)
8) 桑原宣彰, 陶智子, 尾畑納子, 古川清兵衛, 繊維へのホルムアルデヒドの吸着に及ぼす水の影響, 繊消誌, **31**(2), 87 -94 (1990)

第７章

汚垢の付着が臭気成分の

繊維への収着に及ぼす影響

7.1 目的

衣服を長期間着用すると、肌着に体臭が収着し、洗濯では落としきれないという声が多く聞かれる。この原因として、着用や洗濯の繰り返しにより繊維表面に何らかの変化が生じ、体臭の繊維への収着に影響を及ぼしている可能性が考えられる。

第 4 章および第 5 章では、衣類のケアとして行われている洗濯において洗剤成分が繊維への臭気の収着に影響することを検討し、洗剤および柔軟仕上げ剤の界面活性剤が臭気の収着を増減することが分かった。

本章では、衣服の着用によって繊維に付着する汚垢が、繊維への臭気の収着に及ぼす影響を検討する。角田ら[1)]は着用した衣服に付着した汚垢を分析した結果、大部分が有機質であり、その主成分は皮脂由来の脂肪酸、トリグリセリド、炭化水素化合物およびワックス類であることを報告している。そこで本検討では、各種試験布にモデル皮脂汚れを付着させ、気相系で臭気成分を接触させて収着率を測定し、その結果から、繊維への臭気成分の収着に及ぼす汚垢の影響について検討する。

7.2 実験

7.2.1 試料

(1) 試験布

試験布は第 3 章と同じ JIS 染色堅ろう度試験用添付白布の綿、ウール、ナイロン、ポリエステルの 4 種をそれぞれ 10×5cm に裁断したものを用いた。

(2) モデル汚垢

林ら[2)]は、着用下着に付着した汚垢をエチルエーテルで抽出して分析した結果、汚垢に含まれる有機物の 30%を遊離脂肪酸が占めていると報告している。遊離脂肪酸の構成については個人差があるものの、パルミチン酸、パルミトレン酸、オレイン酸が多いことが知られている[3)]。本研究では常温で液状であり、含有率の多いオレイン酸を選定した。オレイン酸は、和光純薬工業製の試薬を用いた。

(3) 臭気成分

体臭成分は第 3 章と同じく、脂肪酸系化合物のイソ吉草酸およびペラルゴン酸、アルデヒド系化合物のイソバレルアルデヒドおよび 2-ノネナールを選定した。イソ吉草酸、ペラルゴン酸、2-ノネナール（*trans*-2-ノネナール : 以下ノネナール）は東京化成工業製の試薬を、イソバレルアルデヒド（イソ吉草酸アルデヒド）は和光純薬工業製の試薬を用いた。

7.2.2 試験方法

(1) 試験布への汚垢付着処理

柏ら[4)]は、着用した衣服に付着する汚垢の量は季節によって異なるが、年間の平均量では布の重量の 1.5%程度であること、またそのうち有機物汚れは約 1.22%であることを報告している。そこで布の重量の 1.22%を皮脂汚れ量の目安とした。試験布の重量を測定すると、①綿 : 0.50g、②ウール : 0.60g、③ポリエステル : 0.29g、④ナイロン : 0.32g であり、1.22%量は①6.10mg、②7.32mg、③3.54mg、④3.90mg となる。これらの平均値が 5.22mg であることから、試験布一枚あたりの皮脂汚れ量を 5mg とした。

モデル汚垢のオレイン酸 1.25g をヘキサン 50mL に溶解し、モデル汚垢溶液を調製した。次にこのモデル汚垢溶液をマイクロシリンジで 500μL 分取し、Fi g .7.1 に示すようにテフロン板の上に乗せた試験布一枚に滴下して汚染し、室温で乾燥させた後に 105℃で 2 時間絶乾し、モデル汚垢汚染布とした。

臭気成分の収着試験の際には、コントロールサンプルとして、未処理の試験布を使用した。

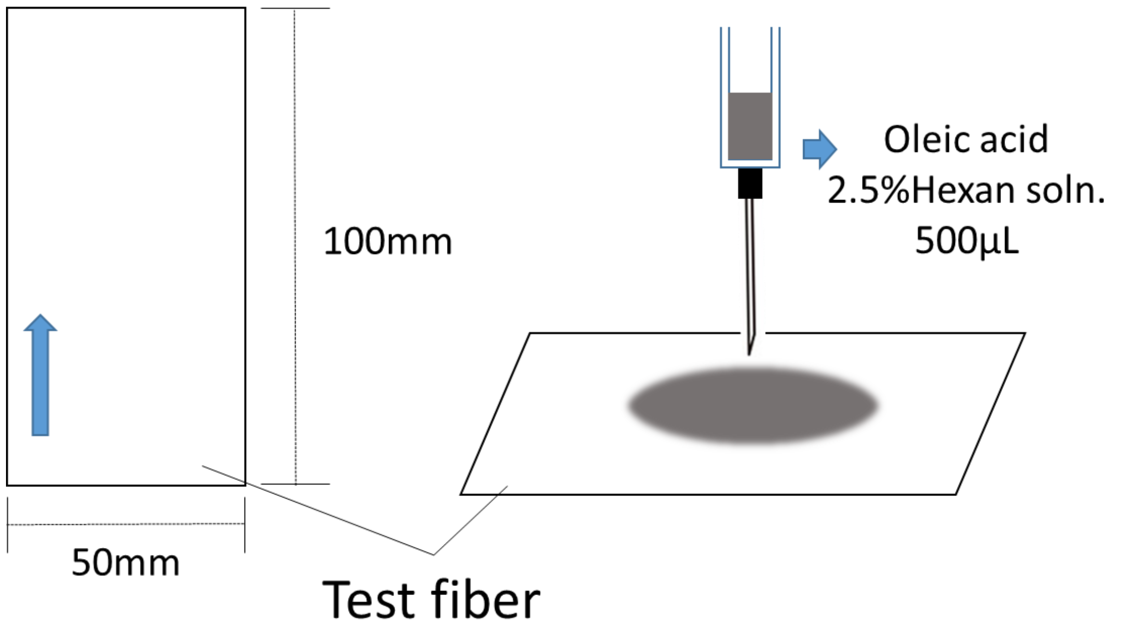


Fig.7.1 Preparation of Oily soiled fiber

(2) 臭気成分の収着率測定法

試験布への臭気成分の収着率は、第 3 章で検討した方法を用いて行った。臭気成分はエタノールに溶かし、イソ吉草酸およびイソバレルアルデヒドは 2.0w/v%溶液、ノネナールおよびペラルゴン酸は 1.0w/v%溶液を調製した。モデル汚垢汚染布または未処理の試験布を容量 500mL のガラス製三角フラスコに入れ、ここに各種臭気成分のエタノー

ル溶液を試験布に接触しないように 5μL 滴下してパラフィルムで密封した。この三角フラスコをヒトの皮膚温に近い 32℃の恒温下に静置し、気化した臭気成分に試験布を 120 分間曝露させた。その後、イソ吉草酸およびノネナールについては、ヘッドスペース部分の気体をガスタイトシリンジで 2mL 採取し、気体中に含まれる臭気成分量をガスクロマトグラフ（以下 GC）によって分析した。

イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の収着率は、GC-SPME 法により測定した。イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の試験布への曝露終了後、ヘッドスペース中の臭気成分を Supelco 社製の SPME（65μm PDMS/DVB）で 20 分間抽出し、熱脱着して GC で測定した。

GC の装置は Agilent 製の Agilent6890N で、カラムは Agilent 製の HP-INNOWAX（0.25mm i.d.×30m、0.25μm）を用いた。GC 分析条件を Table7.1 に示す。

Table 7.1 Operating condition for GC analysis of body odors

	odors	
	Isovaleric acid, *trans*-2-nonenal, Isovaleraldehyde	Pelargonic acid
Injection temperature	180°C	230°C
Carrier gas	He	He
Oven temperature	100-160°C（5°C/min）	150-210°C（5°C/min）

GC 測定値の日間変動を考慮して、臭気成分の収着実験では対照として各臭気成分について試験布を封入しない空試料を調製し、試験試料と同様の操作を行った空試験を入れて、次式により繊維への臭気成分の収着率を求めた。

繊維への臭気成分の収着率（%）＝〔(Sb－Sm）／Sb〕×100

ここで、Sb は空試験の GC ピーク面積の平均（n=3）、Sm は試験試料の GC ピーク面積の平均（n=3）である。

なお、モデル汚垢として用いたオレイン酸のヘキサン溶液を Table 7.1 の条件で GC 分析し、オレイン酸の GC ピークが各種臭気成分の GC ピークと重ならないことを確認した。

(3) 統計解析

第 5 章と同様に、モデル汚垢付着処理と未処理条件間での平均値の差について

Student's t 検定を実施した。有意差は危険率 5%未満の場合に有意差がある（p<0.05）とした。

7.3 結果および考察

モデル汚垢付着処理による各種臭気成分の繊維への収着率の変化を Fig. 7.2 に示す。ポリエステルへのペラルゴン酸の収着率が有意に増加し、ウールおよびナイロンへのイソバレルアルデヒドの収着率が有意に減少した。

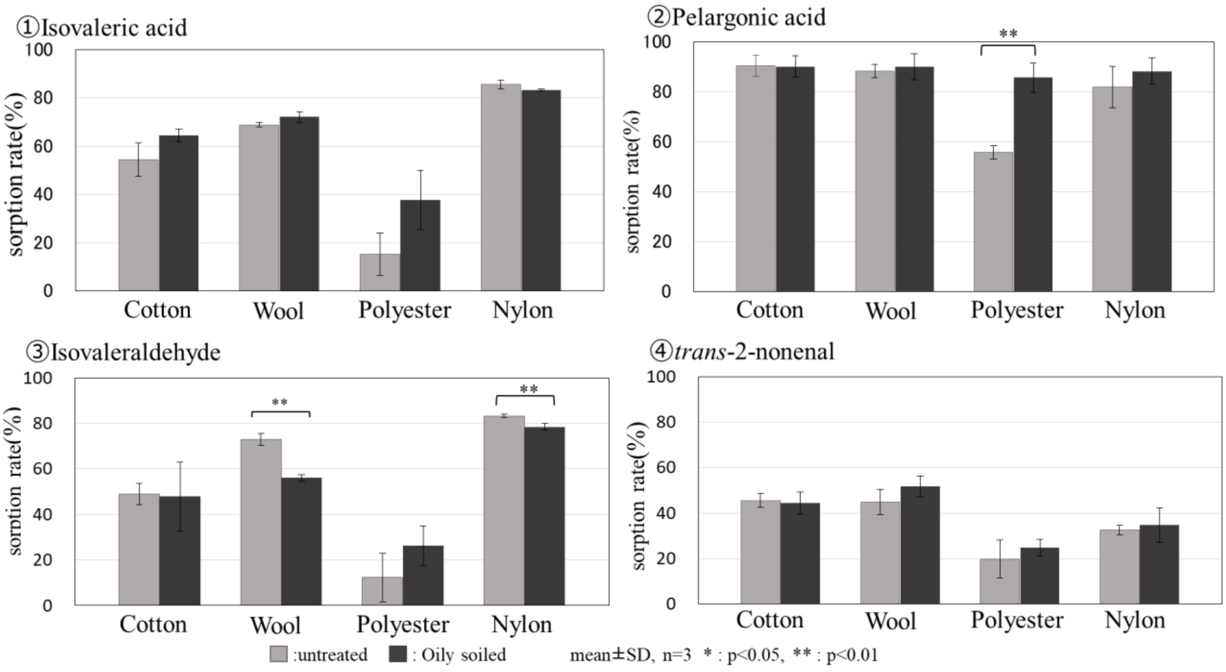


Fig.7.2 Changes in sorption rate of odorous substances by Oily soiled treatment on various fibers

ポリエステルの直鎖部分には反応性の官能基が存在しないことから、ポリエステルへの臭気成分の収着に寄与する相互作用は、疎水性相互作用が殆どであると考えられる。またポリエステルは疎水性の繊維であるため、他の繊維と比較すると表面が油分に濡れやすいことが推察される。モデル汚垢付着処理により、ポリエステルの表面の疎水性が増大したことで、臭気成分のなかでも疎水性の大きいペラルゴン酸の収着率が顕著に増加したと考えられる。ペラルゴン酸だけでなく、イソ吉草酸、イソバレルアルデヒド、ノネナールのポリエステルへの収着率も、有意差は認められなかったが、モデル汚垢付着処理によって増加しており、このことはポリエステルと各臭気成分との疎水性相互作用が、モデル汚垢を介して強まったことを示唆していると考える。

ウールおよびナイロンへのモデル汚垢付着処理により、イソバレルアルデヒドの収着率が有意に低下した理由は、第 4 章の考察と合わせて以下のように考えられる。ウールに対するイソバレルアルデヒドの収着には極性相互作用の他に疎水性相互作用の寄与

が大きいと考えられる。ウールには、イソバレルアルデヒドが活用できる疎水的吸着場が多く存在すると推測されるが、モデル汚垢によってこの収着座席の一部が塞がれたため、イソバレルアルデヒドのウールへの収着が阻害されたと推察している。そしてモデル汚垢によって収着阻害を受けるイソバレルアルデヒドの量が、モデル汚垢を介してウールに収着するイソバレルアルデヒドの量を上回った結果、全体としての収着率が減少したと考えている。ナイロンへのイソバレルアルデヒドの収着率が、モデル汚垢付着処理によって低下した理由は、ウールと同様、ナイロン表面に存在するイソバレルアルデヒドの収着場の一部がモデル汚垢により塞がれたためと考えられる。イソバレルアルデヒドと似た構造をもつイソ吉草酸のナイロンへの収着率も、有意差は認められなかったが、同傾向を示していた。

綿への各種臭気成分の収着率については、モデル汚垢付着処理と未処理との間に有意な差は認められなかった。第 4 章の結果から綿への臭気成分の収着における寄与度は疎水性相互作用よりも水素結合等の極性相互作用の方が大きいと考えられ、綿の疎水部分にモデル汚垢が付着することにより臭気成分との疎水性相互作用が強まるが、全体としての収着率には大きな変化が認められなかったと考えている。

繊維への皮脂成分の付着が、繊維と臭気成分の相互作用に及ぼす影響の大きさを評価するため、モデル汚垢付着処理および未処理の 2 系列について、各繊維の SP 値（文献値 [5)]）と各種臭気成分の収着率との相関を求め、系列間の比較を行なった。その結果を Fig. 7.3 に示す。

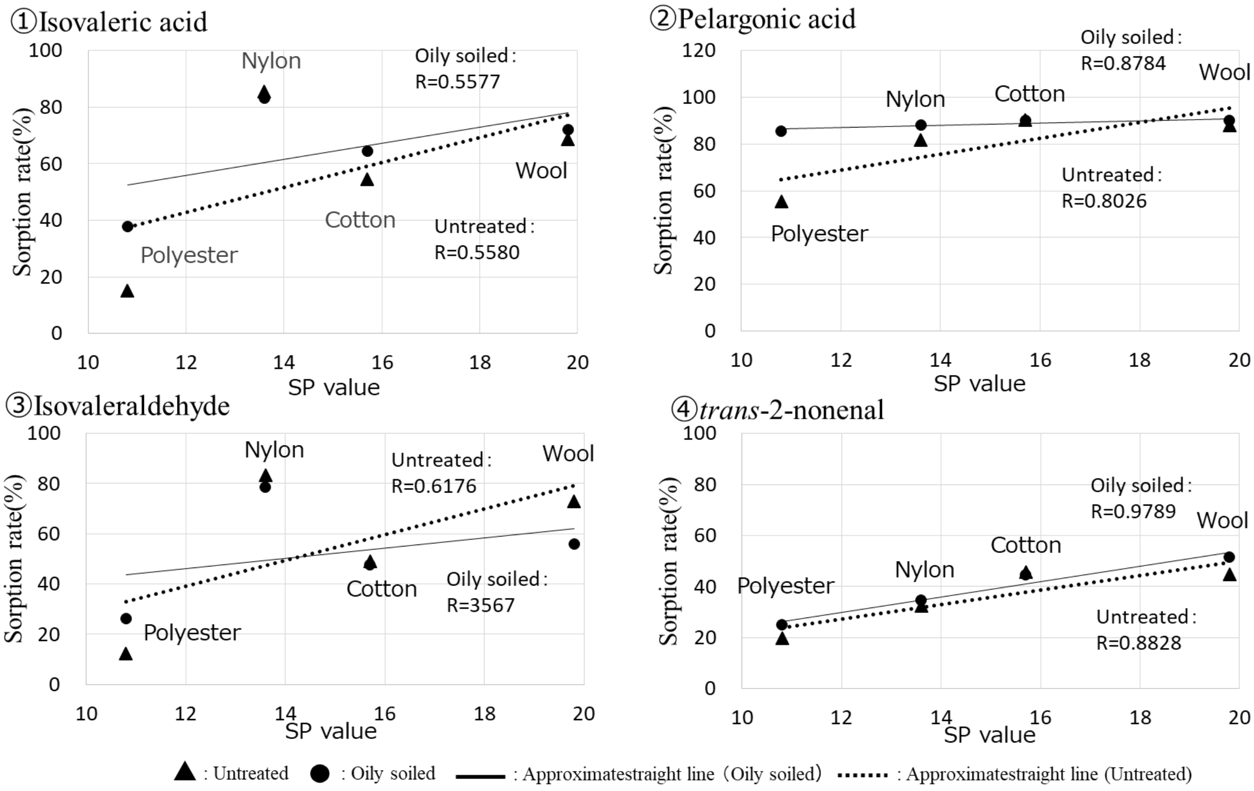


Fig.7.3 Changes in correlation between sorption rate of odorous substances and solubility parameter of fibers by Oily soiled treatment on various fibers (n=3)

この結果と Fig.7.2 を照査すると、モデル汚垢付着処理によって繊維への収着率が大きく変化したペラルゴン酸では近似直線の傾きが、イソイバレルアルデヒドでは、SP 値と収着率の相関係数が大きく変化していることがわかる。また、イソ吉草酸でも、有意差は認められないものの、モデル汚垢の付着によりポリエステルへの収着率が大きく増加したため、近似直線の傾きが変化した。これは、モデル汚垢の付着による繊維表面の物理化学的特性値の変化が、臭気成分と繊維との親和性に大きな影響を及ぼしたことを示唆している。

7.4 結論

衣類の着用時に繊維に付着する皮脂成分が、繊維への臭気成分の収着に及ぼす影響を検討するため、モデル汚垢のオレイン酸で試験布を汚染した後の臭気成分の収着率を測定した。その結果、以下の点が明らかになった。

(1) モデル汚垢の繊維への付着が臭気成分の収着に及ぼす影響の大きさは繊維の種類によって異なっており、ポリエステルへの各種臭気成分の収着率は、モデル汚垢の付着により増加することが明らかになった。これはポリエステル繊維と各臭気成分との疎水性相互作用が、モデル汚垢を介して強まったためと考える。

(2)ウールおよびナイロンにモデル汚垢が付着することで、イソバレルアルデヒドの収

着率が有意に減少した。ウールおよびナイロンにはイソバレルアルデヒドが活用できる吸着場が多く存在すると推測されるが、モデル汚垢によって収着場の一部が塞がれたため、イソバレルアルデヒドの収着が阻害されたと推察している。

(3) モデル汚垢の付着処理によって繊維への収着率が大きく変化したペラルゴン酸とイソイバレルアルデヒドでは、SP 値と収着率の相関性が大きく変化することがわかった。これは、モデル汚垢の付着による繊維表面の物理化学的特性値の変化が、ペラルゴン酸およびイソバレルアルデヒドと繊維との親和性に大きな影響を及ぼしたことを示唆するものと考える。

本検討の結果、衣類の着用時に付着する皮脂成分により、疎水繊維のポリエステルの場合は各種臭気成分との疎水性相互作用が強まり、ウールおよびナイロンの場合はイソバレルアルデヒドと繊維との相互作用が阻害され、臭気成分の収着が減少することが明らかになった。

＜引用文献＞

1) 角田光雄, 大場陽一, 柏　一郎, 衣類の洗浄について, 油化学, **19**(10), 935-945(1970)
2) 林　信太, 井上恵雄, 天然汚こうの分析（第 1 報）人体汚こう脂質の分離分析, 油化学, **18**(4), 176-183(1969)
3) Hiroko KOSUGI, Nobuo UETA, Changes in the Fatty Acid Composition of Human Sebum with Age, J. Anthrop. Soc. Nippon, **84**(4), 266-271(1976)
4) 柏　一郎, 桑村秀明, 川崎征夫, 稲森正和, 西沢　均, 角田光雄, 洗浄に関する研究（第 14 報）天然汚こう成分の季節による相違ならびに洗浄力起ホウ力に対する影響, 油化学, **19**(12), 1095-1101(1970)
5) 桑原宣彰, 陶智子, 尾畑納子, 古川清兵衛, 繊維へのホルムアルデヒドの吸着に及ぼす水の影響, 繊消誌, **31**(2), 87 -94 (1990)

第 8 章

Hansen 溶解度パラメータを用いた臭気成分と繊維の相互作用に寄与する因子の分析

8.1　目的

第 4 章において、各種繊維の溶解度パラメータ（SP 値）とペラルゴン酸、イソバレルアルデヒドおよびノネナールの繊維への収着率との間には高い相関が認められたが、イソ吉草酸はナイロンへの収着率が特異的に大きいために、SP 値との相関は低く、SP 値だけでは収着挙動における相互作用を説明できないことが示唆された。

溶解度パラメータ（Solubility parameter；SP 値；δ）は物質が有する凝集エネルギー密度の評価値であり、Hildebrand と Scott によって提案され[1]、液体中における分子間力の強さ、すなわち親和性を表す目安となる。SP 値（δ）は、単位体積あたりの蒸発エネルギーの平方根で定義され、Fedors 定数に基づく原子およびモル体積を用いて以下の式で表わされる。

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \qquad \cdots\cdots\cdots(1)$$

ここで、V はモル体積、ΔE は蒸発エネルギー（凝集エネルギー）である。

一般に、溶質と溶媒の SP 値の差が小さいほど溶解性が良好になることが経験的に知られており、塗料や接着剤の開発、医薬品や化粧品のドラッグデリバリーシステムの研究等に幅広く利用されている。しかし、SP 値（δ）は、溶媒と溶質との間の凝集力がファンデルワールス力だけに起因する場合を考えたものであり、その他に存在する分子間相互作用、すなわち静電相互作用（イオン結合）、会合（水素結合）、双極子相互作用（分極）は考慮していない。このため水や有機酸など水素結合形成能を有する物質の場合には、SP 値だけでは相互作用を十分に考察できない。

この問題を解決すべく、Hansen は(1)式を展開して、分子間相互作用を London 分散力（d）、双極子間力（p）、水素結合力（h）の 3 つの要素に分割して考えることを提案した[2,3]。Hansen が提案した溶解度パラメータ（Hansen Solubility parameters : HSP）は、物質の蒸発のエネルギーを分散項（δ_d）、分極項（δ_p）、水素結合項（δ_h）の 3 つのパラメータに分割して扱っている。

Hildebrand の溶解度パラメータ（δ）と HSP との間には以下の関係がある。

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad \cdots\cdots\cdots(2)$$

従って、δ は次式で求められる。

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \qquad \cdots\cdots\cdots(3)$$

この式から、HSP は原点と 3 次元座標（$\delta_d, \delta_p, \delta_h$）との距離とベクトルの方向を兼ね備えたものである。本章では、臭気成分と繊維との親和性、ならびに衣料用洗剤お

よび柔軟仕上げ剤用の界面活性剤で繊維を処理したときの臭気成分の収着に寄与する分子間相互作用を、HSP を構成する 3 つのパラメータを用いて考察することを試みた。

8.2　方法

8.2.1. 繊維の HSP の算出

綿（セルロース）およびナイロン（ナイロン 66）の HSP は文献値[4)]を参考とした。ウールはその構造が複雑であるため、HSP の算出が難しく、解析の対象から外した。ポリエステルの HSP は van Krevelen and Hoftyzer 法[5)]により計算して求めた。δ_d, δ_p, δ_h の計算方法は以下(4)～(6)の式で表される。

$$\delta_d = \Sigma F_{di}/V \qquad \cdots\cdots\cdots(4)$$

式中の F_{di}, F_{pi}, E_{hi} は Table 8-1 に示すグループパラメータより求めることができる。ここで、F_{di}（$(\mathrm{MJ/m^3})^{1/2}$/mol）は、分散力に起因するモル引力定数である。分散成分のエネルギーは Table8-1 に示すグループパラメータの単純な加算によって計算される。

$$\delta_p = (\Sigma F_{pi}^2)^{1/2}/V \qquad \cdots\cdots\cdots(5)$$

ここで、F_{pi}^2（$(\mathrm{MJ/m^3})^{1/2}$/mol）は双極子間力に起因するモル引力定数である。極性基同士の相互作用であるため、双極子間力の加算は単純加算にはなっていない。また、同一の極性基が対称の位置に存在する場合（ex.ハイドロキノン）に、δ_p は Table 8.1 に示す補正が加えられる。

$$\delta_h = (\Sigma E_{hi}/V)^{1/2} \qquad \cdots\cdots\cdots(6)$$

ここで、E_{hi}（J/mol）は水素結合エネルギーである。Hansen によって構造グループあたりの水素結合エネルギーがほぼ一定であることが報告されているため、水素結合エネルギーの加算は式(6)で表現される。

以上の方法を用いてポリエステルの δ および δ_d, δ_p, δ_h を算出し、綿およびナイロンについてはセルロースおよびナイロン 66 の文献値[4)] を引用し、これらを Table 8.2 に示す。

Table 8.1 Group parameters of van Krevelen and Hoftyzer for estimation of Hansen solubility parameter [5]

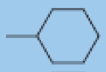
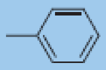
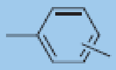
Structural group	F_{di} $(MJ/m^3)^{1/2} \cdot mol^{-1}$	F_{pi} $(MJ/m^3)^{1/2} \cdot mol^{-1}$	E_{hi} J/mol
$-CH_3$	420	0	0
$-CH_2-$	270	0	0
>CH–	80	0	0
>C<	−70	0	0
$=CH_2$	400	0	0
=CH–	200	0	0
=C<	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
–F	(220)	–	–
–Cl	450	550	400
–Br	(550)	–	–
–CN	430	1100	2500
–OH	210	500	20,000
–O–	100	400	3000
–COH	470	800	4500
–CO–	290	770	2000
–COOH	530	420	10,000
–COO–	390	490	7000
HCOO–	530	–	–
$-NH_2$	280	–	8400
–NH–	160	210	3100
>N–	20	800	5000
$-NO_2$	500	1070	1500
–S–	440	–	–
$=PO_4$	740	1890	13,000
Ring	190	–	–
One plane of symmetry	–	0.50×	–
Two planes of symmetry	–	0.25×	–
More planes of symmetry	–	0×	0×

Table 8.2 HSPs characteristic parameters for fibers

	δ	δ_d	δ_p	δ_h
Polyester	22.02	18.62	7.21	9.29
Cotton (Cellulose) [4]	18.03	8.27	8.00	13.88
Nylon (Nylon66) [4]	22.87	18.62	5.11	12.28

8.2.2. HSP による繊維と臭気成分の相互作用の解析

(1)臭気成分の収着と分子間相互作用との相関

各種繊維の HSP を構成する 3 つのパラメータ（δ_d, δ_p, δ_h）を横軸に、第 4 章で示した得られた各種繊維への臭気成分の収着率を縦軸にプロットした散布図を作成し、相関係数を算出した。収着率と各パラメータとの相関係数から、繊維への臭気成分の収着に寄与する分子間相互作用の要素を検討した。

(2)界面活性剤処理による繊維の HSP 変化量の推定

第 5 章および第 6 章で示したように、繊維を界面活性剤水溶液に浸漬することで、その後に気相中で接触させた臭気成分の収着率が増減した。繊維に界面活性剤が収着したことより繊維と臭気成分との相互作用が変化することを、HSP を使って説明することを試みた。

繊維への界面活性剤の収着により、繊維の HSP を構成するパラメータが変化するという仮説を立て、イオン交換水浸漬処理（以下、水処理）をした繊維と界面活性剤浸漬処理（以下、界面活性剤処理）をした繊維への臭気成分の収着率を比較し、その差から、HSP の構成パラメータの変化量を推定する方法を検討した。各繊維の HSP 構成パラメータ（δ_d, δ_p, δ_h）を横軸に、第 5 章および第 6 章で得られた水処理繊維および界面活性剤処理における繊維への臭気成分の収着率を縦軸にプロットした散布図を作成した。そして水処理繊維への臭気成分の収着率と HSP 構成パラメータから単回帰式を求めた。この式を用いて、水処理繊維と界面活性剤処理繊維への臭気成分の収着率の差から、各パラメータの変化量 $\Delta\delta$ を算出した。（Fig. 8.1）

$$\Delta\delta = (Sm - Sd) / a$$

ここで、Sm は界面活性剤処理繊維への臭気成分の収着率の平均（n=3）、Sd は水処理繊維への臭気成分の収着率の平均（n=3）、 a は単回帰式 y=ax＋b の傾きである。

繊維および臭気成分の種類によって界面活性剤との相互作用が異なるため、$\Delta\delta$ は繊維と臭気成分の組合せによって異なる値になることが予測される。

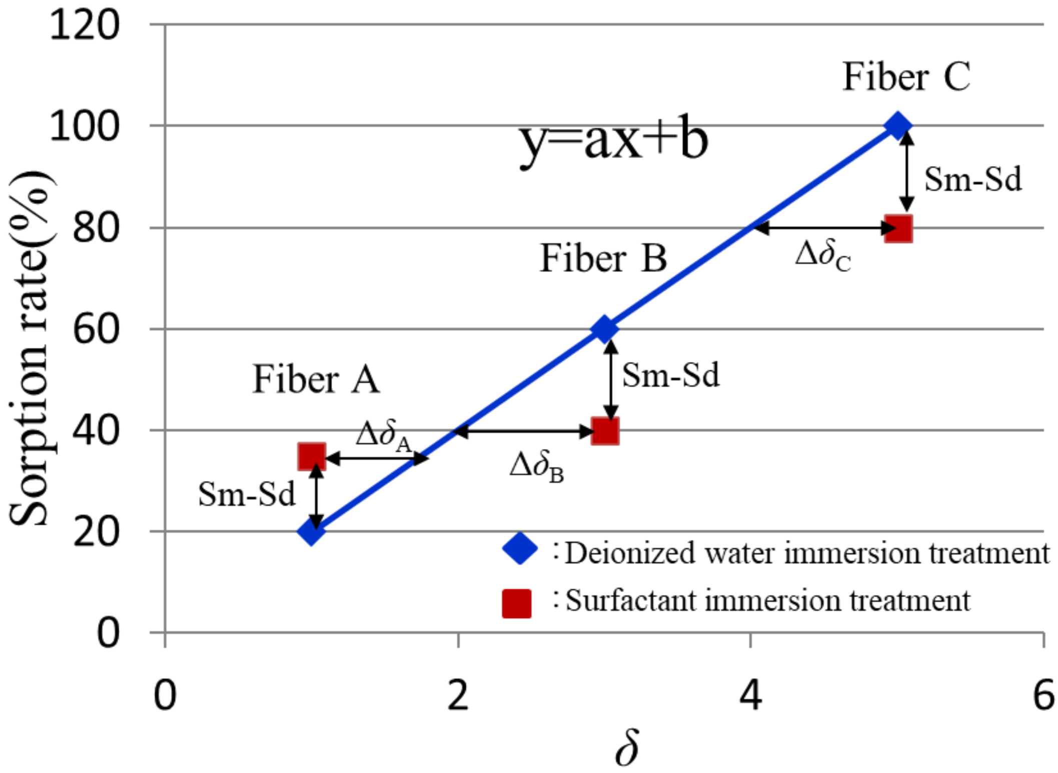


Fig. 8.1 Estimate method of change of HSPs characteristic parameter for fibers by surfactant treatment

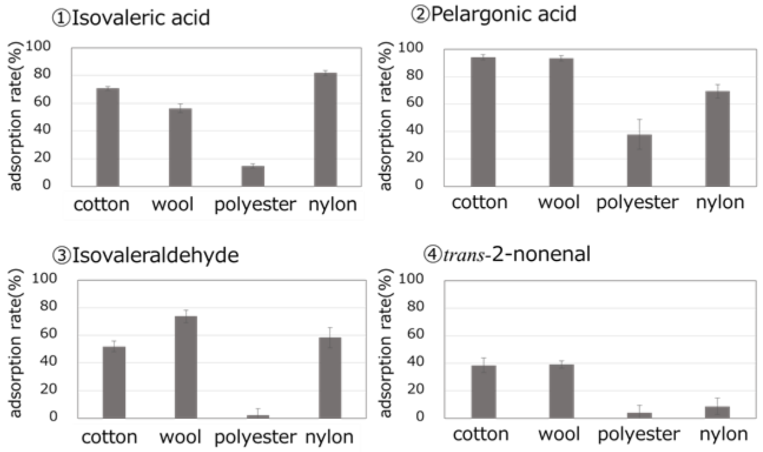
8.3　結果および考察

8.3.1　繊維への臭気成分の収着に寄与する分子間相互作用

水処理を施した各種繊維の HSP の分散項（δ_d）、分極項（δ_p）、水素結合項（δ_h）と臭気成分の収着率との相関を評価した。その結果を Fig. 8.2 に示す。ピアソンの相関係数の検定を行なった結果、図中の破線で囲んだグラフでは、いずれも相関係数 0.8 以上の高い相関関係が認められた。

イソ吉草酸およびイソバレルアルデヒドの水処理繊維への収着率と最も強い相関関係にあったのは水素結合項（δ_h）であり、これが収着率に大きく寄与するパラメータであることが示された。ペラルゴン酸およびノネナールの水処理繊維への収着率と強い相関を示したパラメータは、分散項（δ_d）と水素結合項（δ_h）の 2 つであった。疎水性の大きいペラルゴン酸とノネナールの各種繊維への収着に対しては、水素結合に加えてファンデルワールス力も寄与することが裏付けられたが、分子間力の強さは水素結合＞双極子相互作用＞ファンデルワールス力の順であることから、本研究の実験条件下において臭気成分と繊維との相互作用に最も影響するパラメータは水素結合項（δ_h）であると考えられる。

＜参考：各種水処理繊維への臭気成分の収着率（第4章のデータ）＞



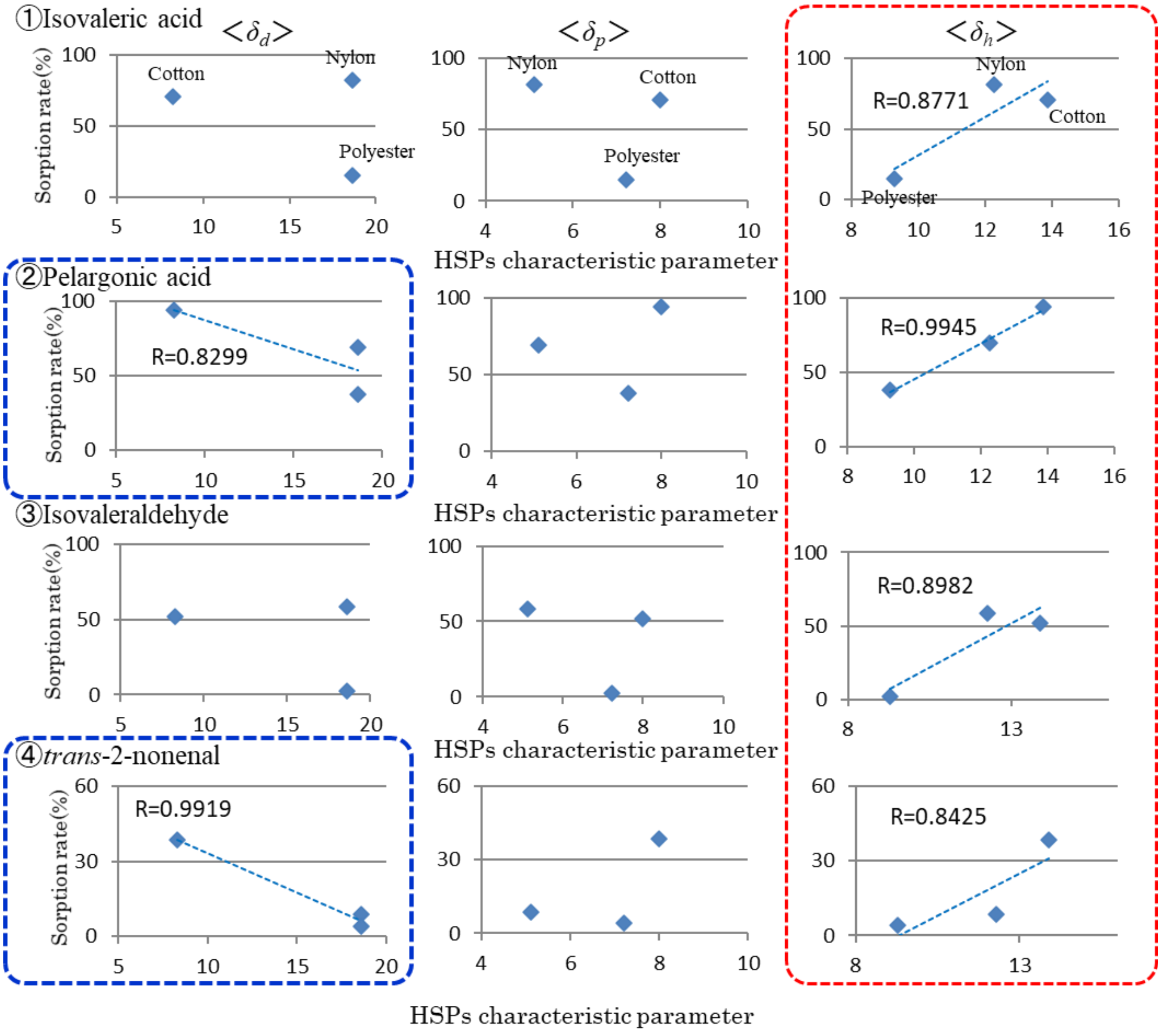


Fig. 8.2 Relations between HSPs characteristic parameters for fibers and sorption rate of odorous substances onto fibers (n=3)

8.3.2 界面活性剤で処理した繊維と臭気成分の収着に寄与する分子間相互作用

前項の結果から臭気成分と繊維との相互作用に水素結合項（δ_h）が最も寄与することが分かったため、各種界面活性剤の処理による水素結合項の変化量を、8.2.2 に記載の方法を用いて推算した。ペラルゴン酸およびノネナールについては分散項（δ_d）の変化量を参考値として推算した。これらの値と第 5 章および第 6 章の収着率の結果の両面から、界面活性剤処理が臭気成分と各種繊維との相互作用に及ぼす影響について考察した。

(1) 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム処理の影響

水処理および直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS）処理における各種臭気成分の収着率と各繊維の HSP 構成パラメータの関係を Fig.8.3 に示し、この中で LAS 処理による水素結合項（δ_h）および分散項（δ_d）の変化量を推算した結果を Table 8.3 に示す。

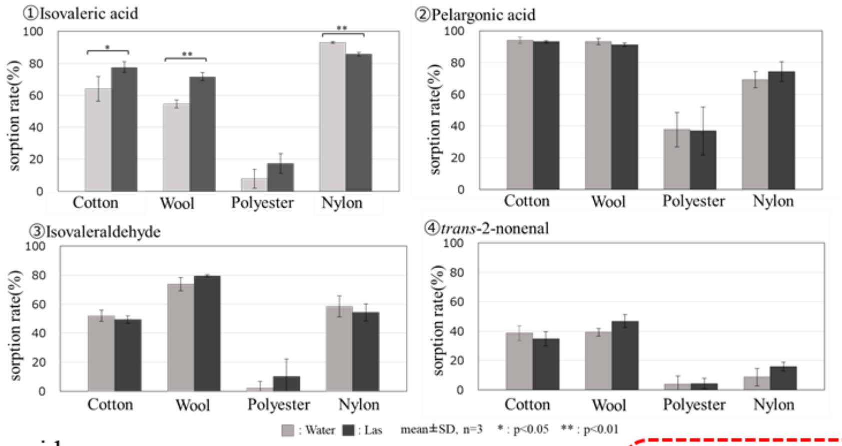
LAS 処理により、臭気成分と繊維の相互作用における水素結合項 δ_h の寄与が大きくなると、臭気成分の収着量も増える傾向にある。逆に水素結合項の寄与が小さくなると、相対的に分散項 δ_d の寄与が大きくなっていることがわかる。

次に、Table 8.3 に示した LAS 処理による臭気成分の各種繊維への収着率の変化および HSP 構成パラメータの分散項および水素結合項の変化を、繊維別に比較した図を Fig.8.4 に示す。

臭気成分と繊維のいずれの組合せにおいても、各臭気成分の繊維への収着率の増減と水素結合項の増減は一致していた。臭気成分の収着挙動について繊維の違いに着目すると、綿の場合、LAS 処理によりイソ吉草酸のみ収着率が増えたが、これは第 5 章の考察と合わせると Fig.8.5 のモデル図のように、まず綿への LAS の収着には、綿に存在する水酸基への水素結合と、疎水的収着場との相互作用の両方が関与しており、イソ吉草酸は綿に疎水収着した LAS の親水基を収着座席として利用することで、収着率が増加したと説明できる。

イソバレルアルデヒド、ペラルゴン酸およびノネナールは水処理の綿には疎水収着をするが、LAS 処理により疎水的収着場が塞がれることで収着が抑制されて、収着量がわずかに減少したと考える。

＜参考：LAS浸漬処理による各種繊維への臭気成分の収着率の変化（第5章のデータ）＞



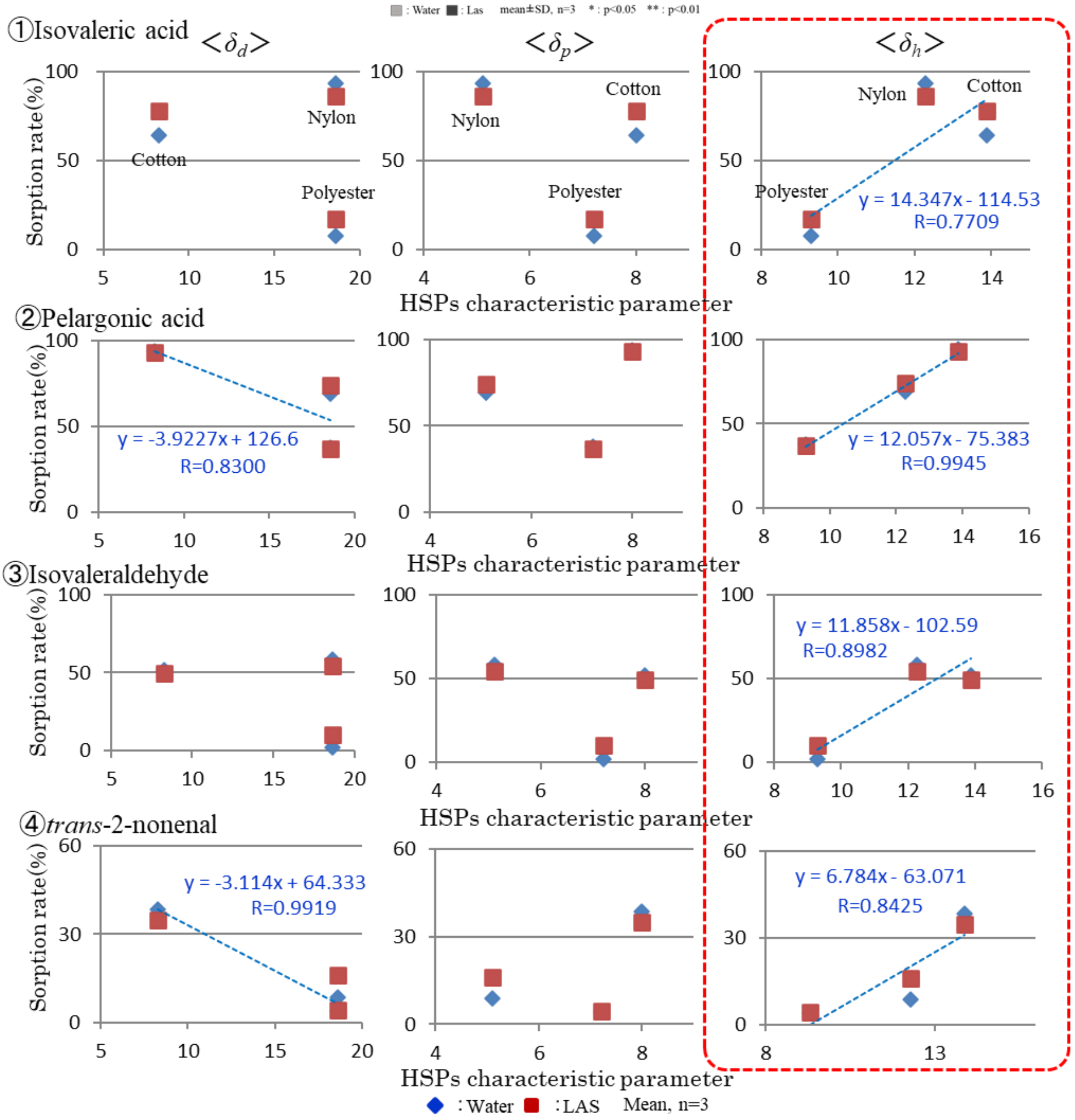


Fig. 8.3 Relations between HSPs characteristic parameters for fibers and sorption rate of odorous substances onto fibers (Water treatment and LAS treatment, n=3)

Table 8.3　Changes in HSPs characteristic parameters for fibers by LAS treatment

		収着率の変化 (n=3)	δdの変化量	δhの変化量
イソ吉草酸	綿	13.41 *		0.93
	ポリエステル	9.49		0.66
	ナイロン	-7.16 **		-0.50
ペラルゴン酸	綿	-0.89	0.28	-0.07
	ポリエステル	-0.89	0.28	-0.07
	ナイロン	4.95	-1.53	0.41
イソバレルアルデヒド	綿	-2.64		-0.22
	ポリエステル	8.13		0.69
	ナイロン	-4.19		-0.35
ノネナール	綿	-3.79	1.22	-0.56
	ポリエステル	0.42	-0.13	0.06
	ナイロン	7.22	-2.32	1.06

*, **：水処理との間に有意差あり　*:p<0.05, **: p<0.01

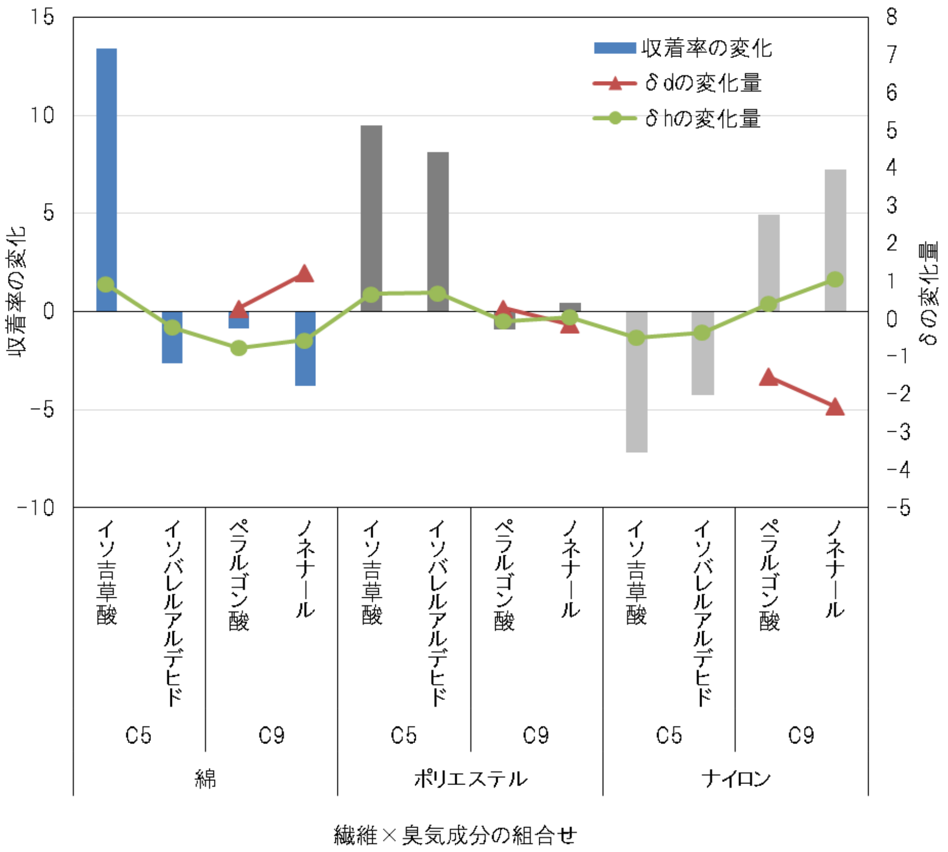


Fig.8.4　Changes of sorption rates of odorous substances and HSPs characteristic parameters by LAS treatment on fibers

ポリエステルおよびナイロンの場合、LAS 処理による臭気成分の収着率の変化は、

臭気成分の炭素数によってその傾向が異なっていた。炭素数 5 個のイソ吉草酸およびイソバレルアルデヒドは、ポリエステルとの相互作用において水素結合項の寄与が大きくなり、収着率も増加している。炭素数 9 個のペラルゴン酸およびノネナールでは、相互作用における水素結合項と分散項はほとんど変化せず、収着率も変化していない。

ポリエステルの場合、第 5 章および第 6 章で述べたように、表面に反応性の官能基がほとんど存在しないため、各臭気成分の収着率の絶対値はペラルゴン酸を除いて非常に少なく、界面活性剤処理の影響は小さい。LAS 処理をすると、炭素数 5 個のイソ吉草酸とイソバレルアルデヒドの収着率が増加したのは、ポリエステル表面に疎水収着した LAS を介して、親水基の水素結合項の寄与により収着したと考える（Fig. 8.5）。炭素数 9 個のペラルゴン酸およびノネナールは、炭素数 5 個の臭気成分と比較すると親水基の水素結合項の寄与が少ないため、収着率は変化しなかったと考える。

ナイロンの場合、LAS 処理をすることで、炭素数 5 個の臭気成分との相互作用における水素結合項の寄与が小さくなり、収着率が減少している。炭素数 9 個の臭気成分との相互作用では、水素結合項の寄与が大きくなって収着率が増加し、分散項の寄与は相対的に下がっている。すなわち、ナイロンにはイソ吉草酸など水素結合項が寄与する収着座席が多く存在しているが、LAS によってその一部が塞がれるために収着率が減少したといえる。本検討の結果、炭素数 5 個のイソバレルアルデヒドも同様の挙動を示しており、上記の可能性を支持するものと考える。これとは対照的に、LAS がナイロンに収着したことにより疎水性が高い炭素数 9 個の臭気成分の収着率が増加を示したことは、LAS が塞ぐ C5 物質の収着座席は親水性のサイトであることを示唆するものであるが、詳細についてはさらなる検討が必要である。

本検討より推察される繊維と LAS の相互作用、および LAS を介在した臭気成分の繊維への収着機構のモデル図を Fig.8.5 に示す。

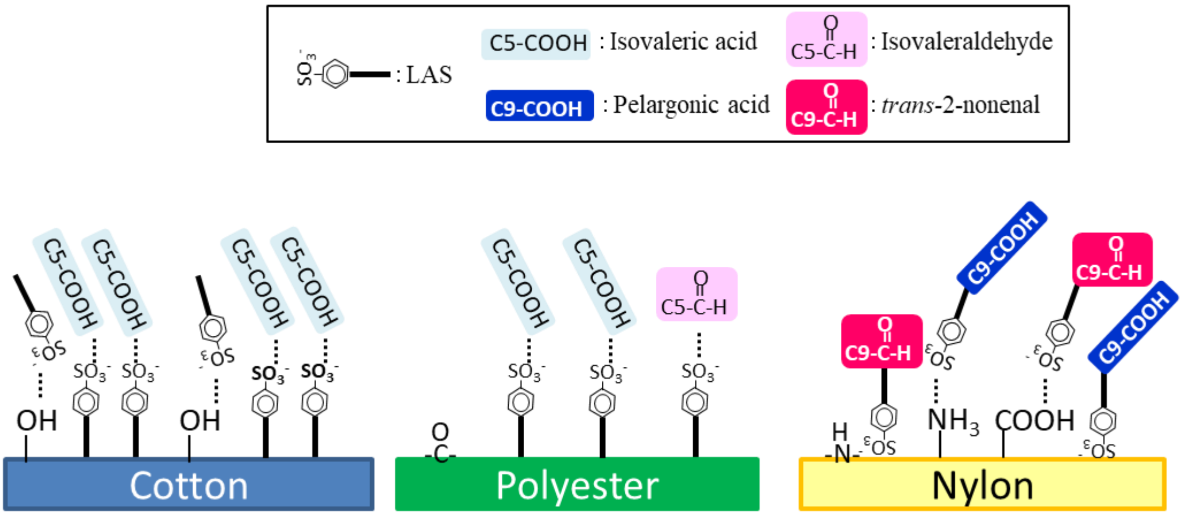


Fig. 8.5 Sorption model of LAS and odorous substances on cotton, polyester, and nylon

(2) ラウリル硫酸ナトリウム処理の影響

水処理繊維およびラウリル硫酸ナトリウム（SLS）処理繊維への各種臭気成分の収着率と各繊維の HSP 構成パラメータの関係を Fig.8.6 に示し、この中で SLS 処理による水素結合項（δ_h）および分散項（δ_d）の変化量を推算した結果を Table 8.4 に示す。

SLS 処理の場合、LAS 処理のように水素結合項の寄与を大きく増減させることはなく、ほぼ全ての臭気成分と繊維の組合せにおいて、水素結合項の寄与は変わらないか若干増加する程度であった。臭気成分の収着率も同様の変化を示した。

次に、Table 8.4 に示した SLS 処理による臭気成分の各種繊維への収着率の変化および HSP 構成パラメータの分散項および水素結合項の変化を、繊維別に比較した図を Fig.8.7 に示す。

綿およびナイロンは、SLS 処理によりイソバレルアルデヒドの収着率が大きく増加しており、水素結合項の寄与も増加していた。綿の場合、SLS の収着には、綿の水酸基への水素結合と疎水部分への相互作用の両方が寄与しており、臭気成分は、綿に収着した SLS のアルキル基と親水基の両方を収着場として利用できる。前述のように、SLS と臭気成分の相互作用において極性収着の寄与は小さいと考えられるため、SLS のアルキル鎖を収着場として活用してイソバレルアルデヒドの収着率が増加したと考えられる。

ポリエステルの場合、先の LAS 処理では炭素数 5 個の臭気成分の収着率が増加したが、SLS 処理では臭気成分との相互作用において極性吸着よりも疎水性相互作用の寄与が大きくなるため、炭素数 9 個のペラルゴン酸の収着率が顕著に増加したと考える。

ナイロンの場合、第 5 章において、SLS は親水基を外側に向けて疎水収着しており、イソバレルアルデヒドは SLS のアルキル鎖部分に疎水収着していると述べた。このとき、SLS は LAS よりも極性が小さいため、臭気成分との相互作用には極性吸着よりも疎水性相互作用が大きく寄与すると考えられ、そのためイソ吉草酸よりもイソバレルアルデヒドの収着率が増加したと考えた。今回の解析では、SLS 処理によって疎水性の大きいノネナールおよびペラルゴン酸のナイロンへの収着率も増加しており、このことは第 5 章の考察を支持している。

本検討より推察される繊維と SLS の相互作用、および SLS を介在した臭気成分の繊維への収着機構のモデル図を Fig.8.8 に示す。

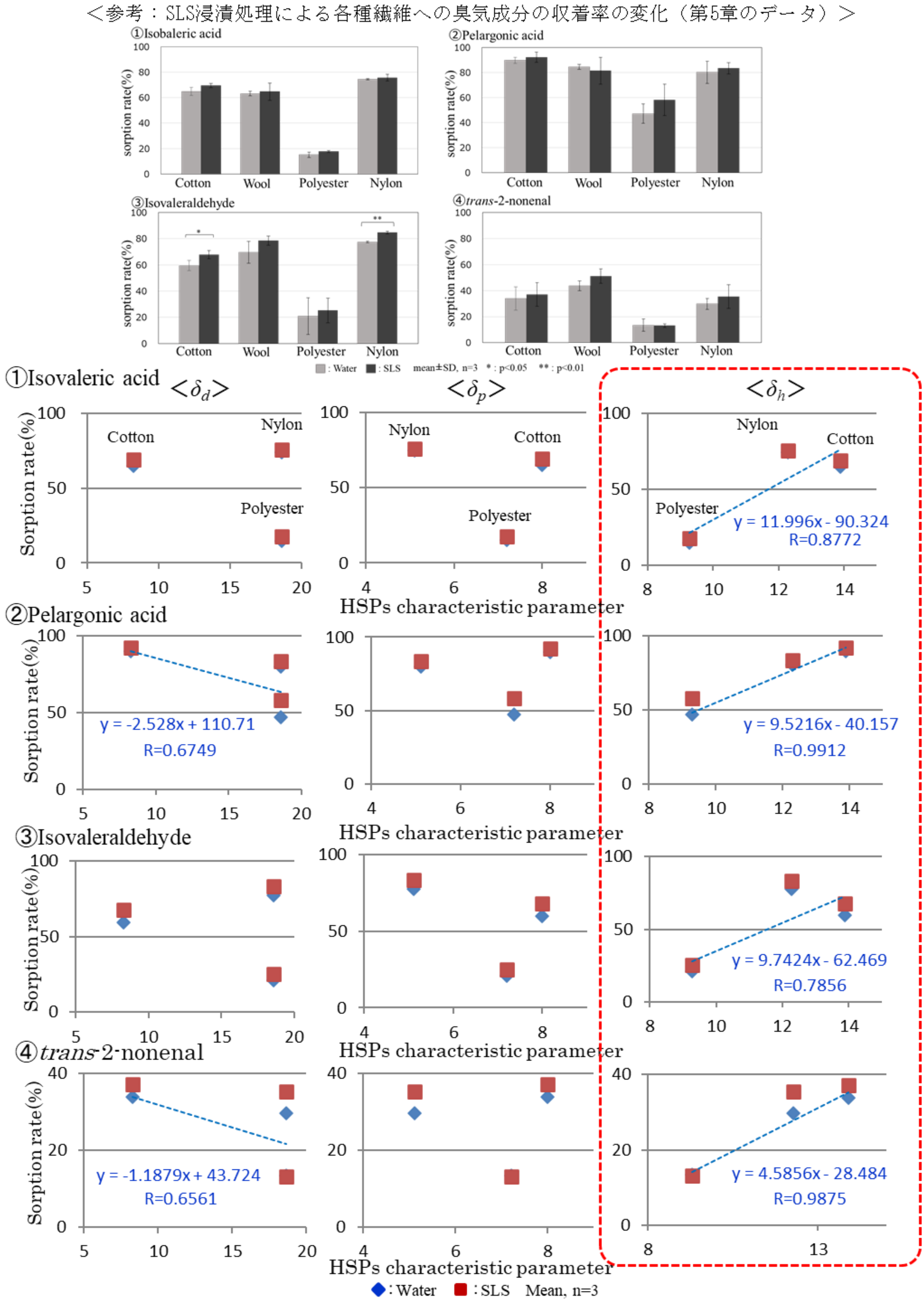


Fig. 8.6 Relations between HSPs characteristic parameters for fibers and sorption rate of odorous substances onto fibers (Water treatment and SLS treatment, n=3)

Table 8.4　Changes in HSPs characteristic parameters for fibers by SLS treatment

		収着率の差 (n=3)	δdの変化量	δhの変化量
イソ吉草酸	綿	4. 55		0.38
	ポリエステル	2. 60		0.22
	ナイロン	1. 26		0.11
ペラルゴン酸	綿	2. 47	-0.98	0.26
	ポリエステル	10. 98	-4.34	1.15
	ナイロン	3. 22	-1.27	0.34
イソバレルアルデヒド	綿	8. 44 **		0.87
	ポリエステル	4. 30		0.44
	ナイロン	7. 25 **		0.74
ノネナール	綿	3. 22	-2.73	0.70
	ポリエステル	-0. 32	0.27	-0.07
	ナイロン	5. 65	-4.79	1.23

*, **：水処理との間に有意差あり　*:p<0.05, **: p<0.01

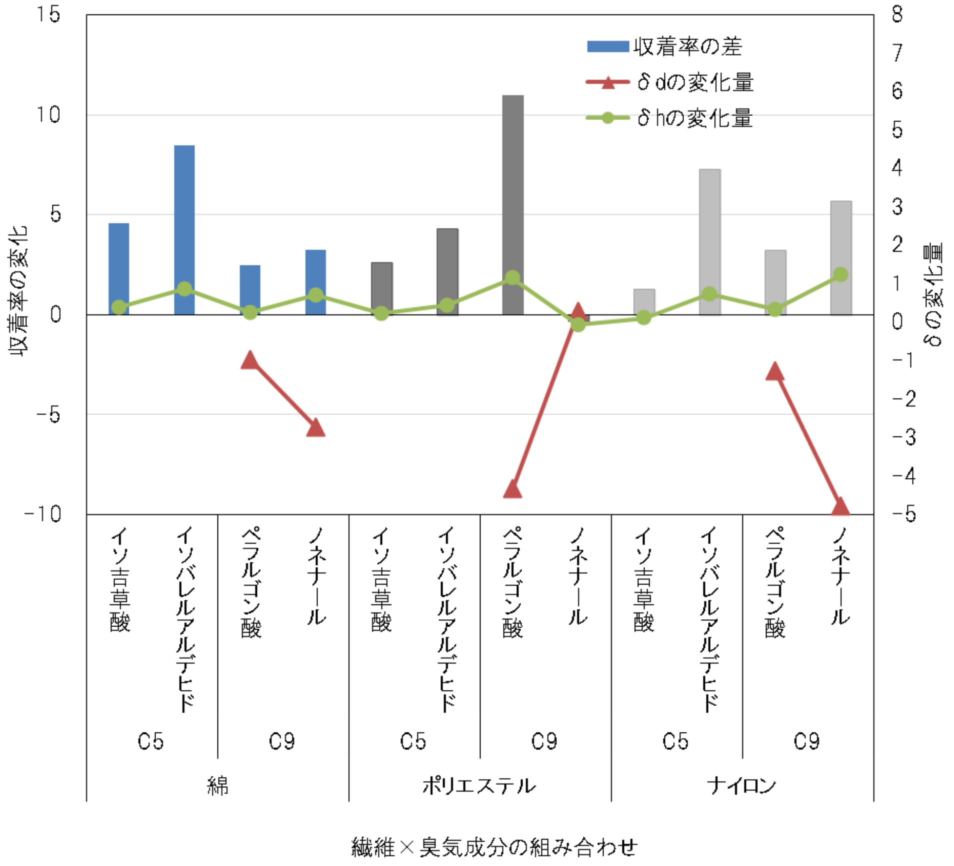


Fig.8.7　Changes of sorption rates of odorous substances and HSPs characteristic parameters by SLS treatment on fibers

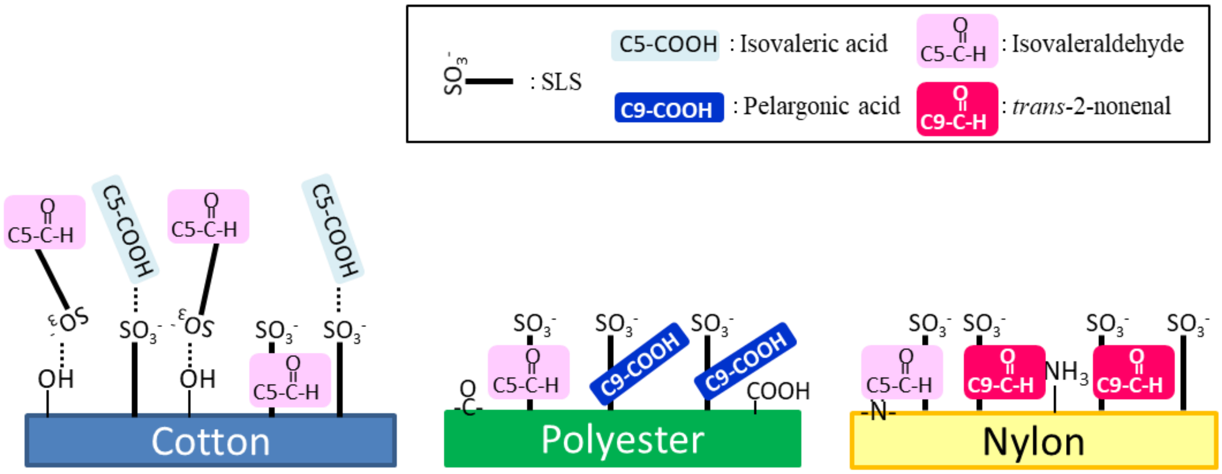


Fig. 8.8 Sorption model of SLS and odorus substances on cotton, polyester, and nylon

(3) ラウリン酸ナトリウム処理の影響

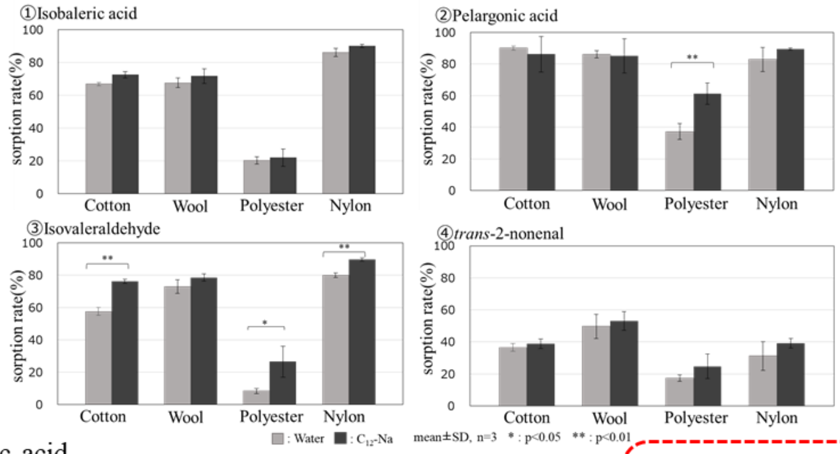
水処理およびラウリン酸ナトリウム（C_{12}-Na）処理における各種臭気成分の収着率と各繊維の HSP 構成パラメータの関係を Fig.8.9 に示し、この中で C_{12}-Na 処理による分散項（δ_d）および水素結合項（δ_h）の変化量を推算した結果を Table 8.5 に示す。

第 5 章で述べたように、C_{12}-Na は水道水中の金属イオンと反応して、水に不溶の金属石けんを形成して繊維表面に存在していると考えられる。臭気成分の収着率が有意に増加した場合では、水素結合項が大きく増加しており、C12-Na の金属石けんが繊維に収着したことで繊維表面の物理化学的性質が変化していることがわかる。

次に、Table 8.5 に示した C12-Na 処理による臭気成分の各種繊維への収着率の変化および HSP 構成パラメータの分散項および水素結合項の変化を、繊維別に比較した図を Fig.8.10 に示す。

綿の場合、イソバレルアルデヒドの収着率が大きく増加し、イソ吉草酸の収着率がそれに続く増加を示した。綿は親水性が大きいため C_{12}-Na 処理により、C_{12}-Na の金属石けんだけでなく、金属イオンと反応していない C_{12}-Na も混在して収着していると考えられる。そのため、他の繊維と比較すると繊維表面の疎水化は若干抑制されており、炭素数 9 個のペラルゴン酸およびノネナールよりも炭素数 5 個のイソバレルアルデヒドとの相互作用の方が強く現れたと考える。

＜参考：C_{12}-Na浸漬処理による各種繊維への臭気成分の収着率の変化（第5章のデータ）＞



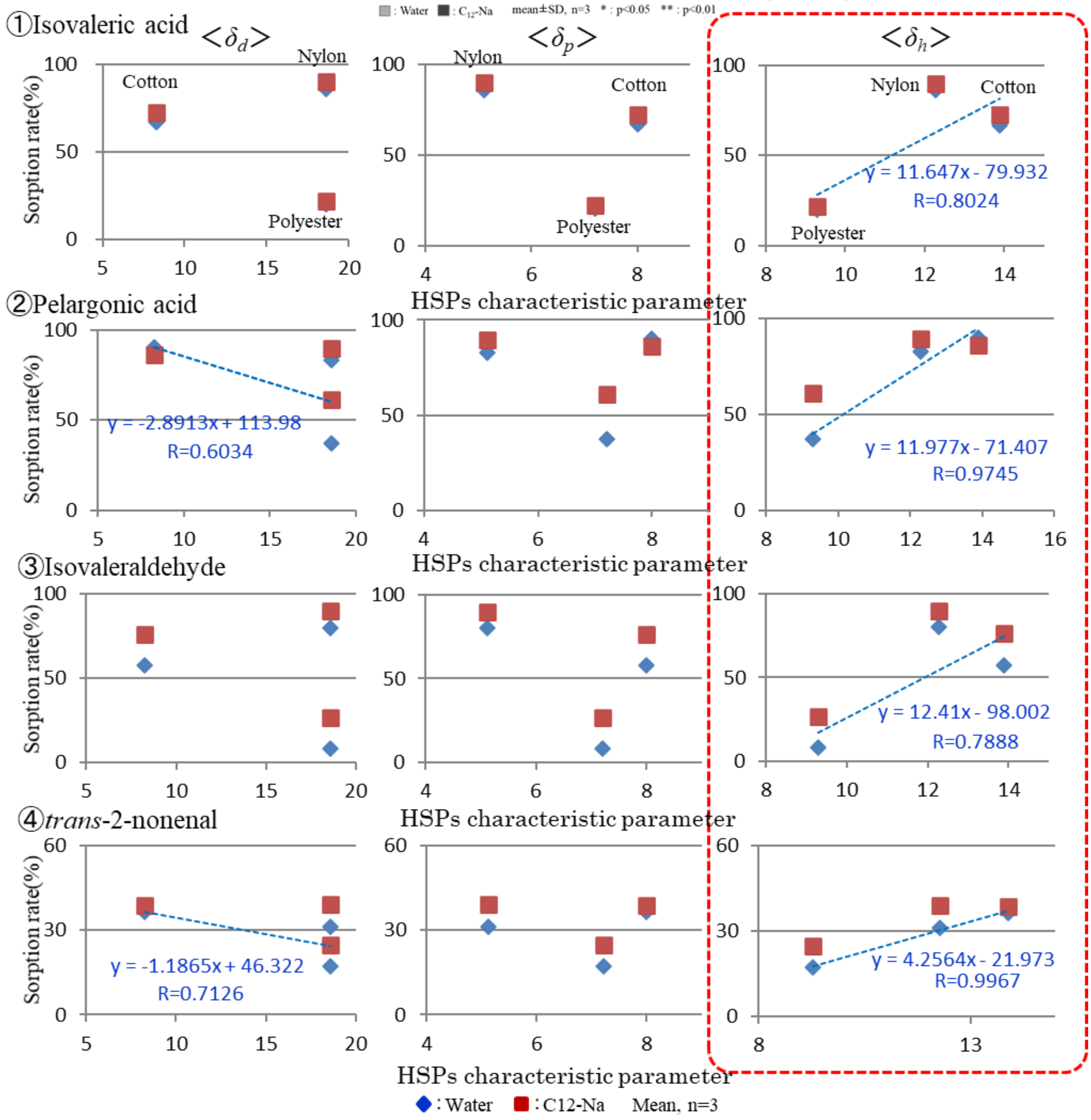


Fig. 8.9 Relations between HSPs characteristic parameters for fibers and sorption rate of odorous substances onto fibers (Water treatment and C_{12}-Na treatment, n=3)

Table 8.5　Changes in HSPs characteristic parameters for fibers by C_{12}-Na treatment

		収着率の差（n=3）	δdの変化量	δhの変化量
イソ吉草酸	綿	5.76		0.49
	ポリエステル	1.70		0.15
	ナイロン	4.02		0.35
ペラルゴン酸	綿	−3.82	1.32	−0.32
	ポリエステル	23.89**	−8.26	1.99
	ナイロン	6.52	−2.26	0.54
イソバレルアルデヒド	綿	18.70 **		1.51
	ポリエステル	18.18 *		1.46
	ナイロン	9.73 **		0.78
ノネナール	綿	2.32	−1.96	0.55
	ポリエステル	7.39	−6.23	1.74
	ナイロン	7.85	−6.62	1.84

*, **：水処理との間に有意差あり　*:p<0.05, **: p<0.01

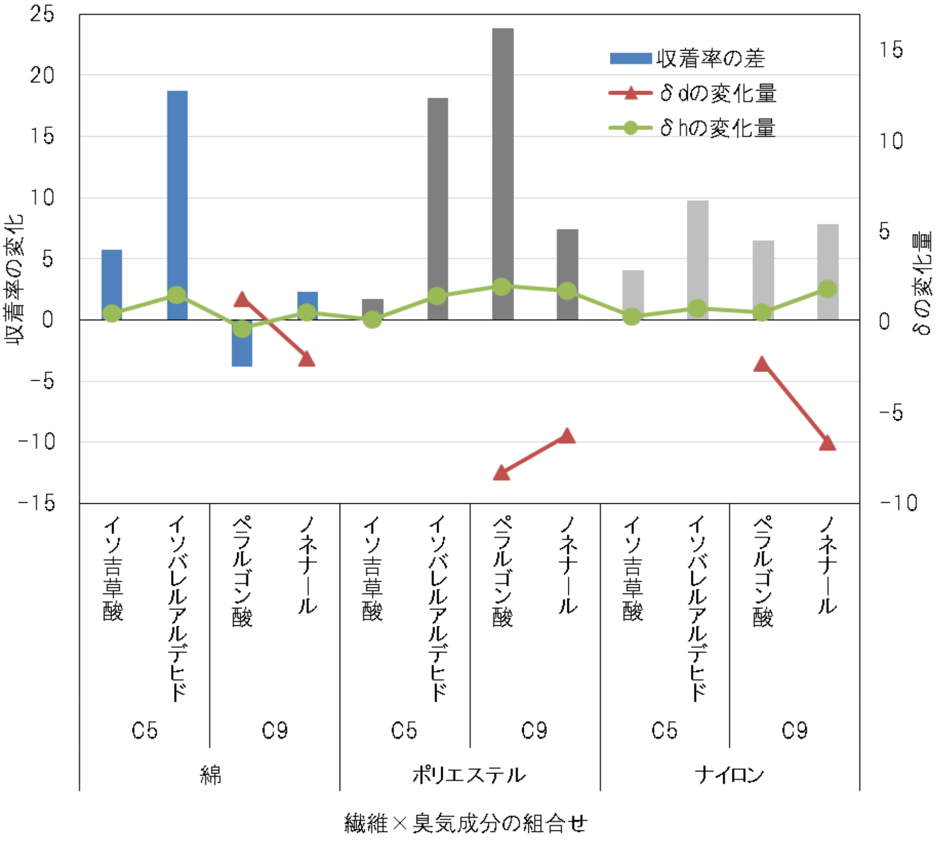


Fig.8.10　Changes of sorption rates of odorous substances and HSPs characteristic parameters by C_{12}-Na treatment on fibers

ポリエステルの場合、イソ吉草酸以外の疎水性臭気成分の収着率が増加している。疎水性繊維であるポリエステルの表面には水に不溶の金属石けんが収着しやすいため、金属石けんを介して疎水性の臭気成分が収着したと考えられる。しかし、同時に水素結合項も大きく増加しており、金属石けん以外にも C_{12}-Na が収着に関与していると言える。

ナイロンの場合、金属石けんの収着により、臭気成分の収着率が全体的に増加したもののその値は大きくない。これは水処理繊維への臭気成分の収着率の絶対値が大きいため、他の繊維と比較すると C_{12}-Na 処理による収着率への影響が現れにくかったと考えられる。

本検討より推察される繊維と C_{12}-Na の相互作用、および C_{12}-Na を介在した臭気成分の繊維への収着機構のモデル図を以下に示す。

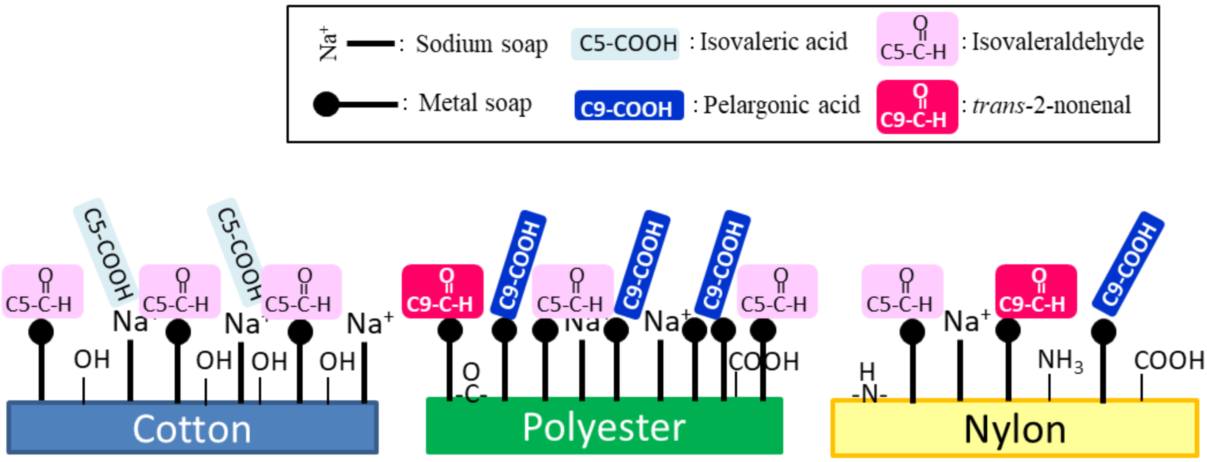


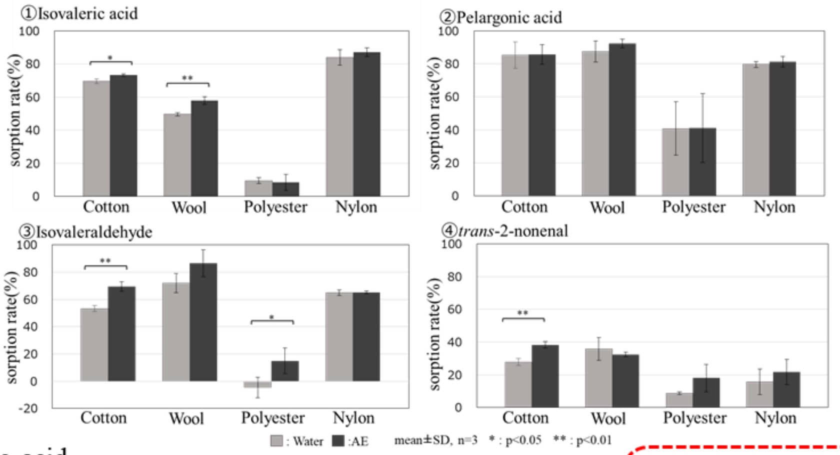
Fig. 8.11 Sorption model of C_{12}-Na and odorous substances on cotton, polyester, and nylon

(4) アルコールエトキシレート処理の影響

水処理およびアルコールエトキシレート（AE）処理における各種臭気成分の収着率と各繊維の HSP 構成パラメータの関係を Fig.8.12 に示し、この中で AE 処理による分散項（δ_d）および水素結合項（δ_h）の変化量を推算した結果を Table 8.6 に示す。脂肪酸系の臭気成分と各繊維の組合せでは、水素結合項の変化がアルデヒド系の臭気成分と比較して小さく、臭気成分の収着率も水素結合項の変化と同じように変化していた。

次に、Table 8.6 に示した AE 処理による臭気成分の各種繊維への収着挙動の変化および HSP 構成パラメータの分散項および水素結合項の変化を、繊維別に比較した図を Fig.8.13 に示す。

＜参考： AE浸漬処理による各種繊維への臭気成分の収着率の変化（第5章のデータ）＞



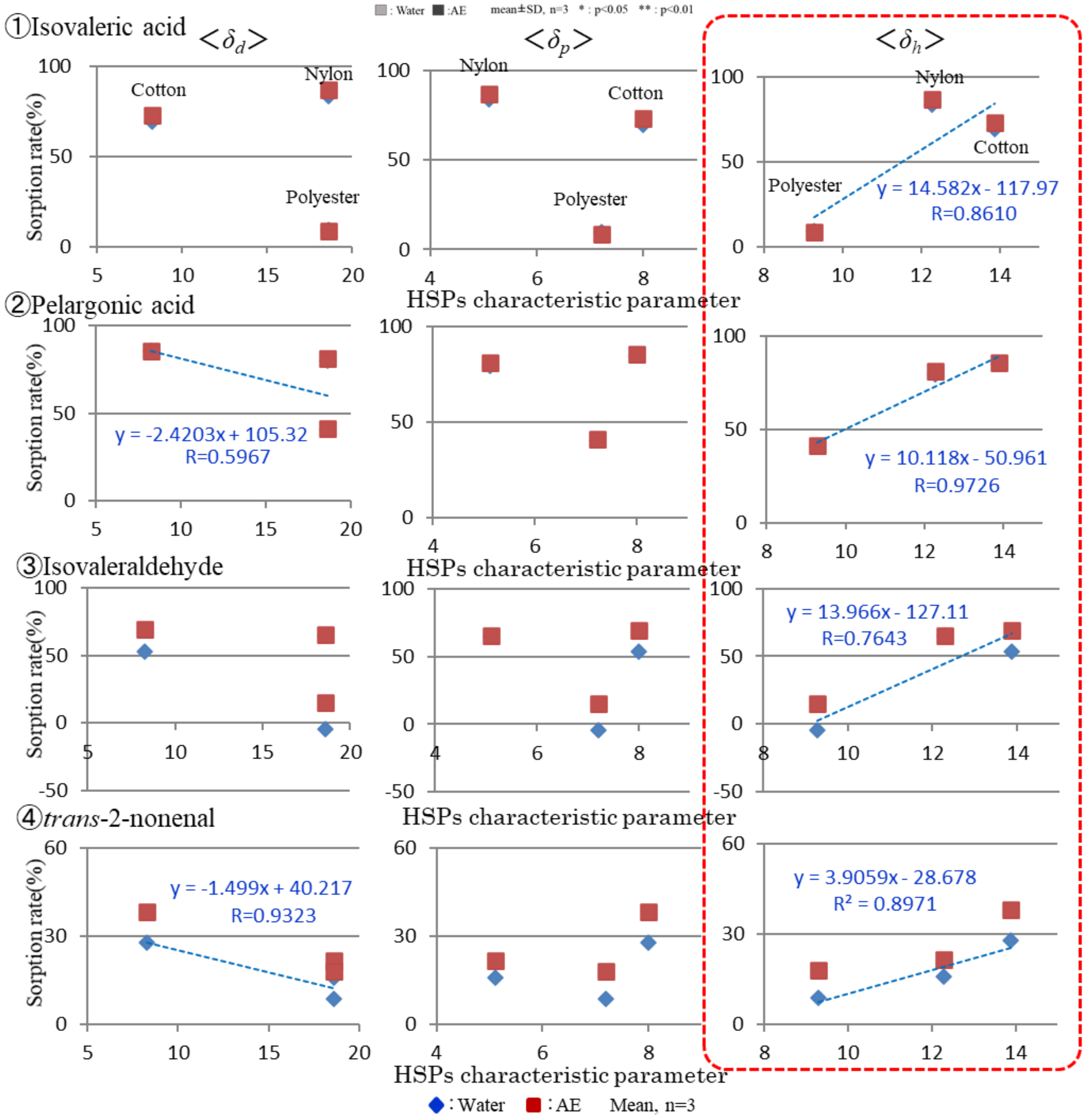


Fig. 8.12 Relations between HSPs characteristic parameters for fibers and sorption rate of odorous substances onto fibers (Water treatment and AE treatment, n=3)

Table 8.6 Changes in HSPs characteristic parameters for fibers by AE treatment

		収着率の差（n=3）	δ dの変化量	δ hの変化量
イソ吉草酸	綿	3.68 *		0.25
	ポリエステル	-1.04		-0.07
	ナイロン	3.12		0.21
ペラルゴン酸	綿	0.43	-0.18	0.04
	ポリエステル	0.34	-0.14	0.03
	ナイロン	1.52	-0.63	0.15
イソバレルアルデヒド	綿	16.11 **		1.15
	ポリエステル	19.38 *		1.39
	ナイロン	0.28		0.02
ノネナール	綿	10.49 **	-7.00	2.69
	ポリエステル	9.28	-6.19	2.38
	ナイロン	5.92	-3.95	1.52

*, **：水処理との間に有意差あり　*:p<0.05, **: p<0.01

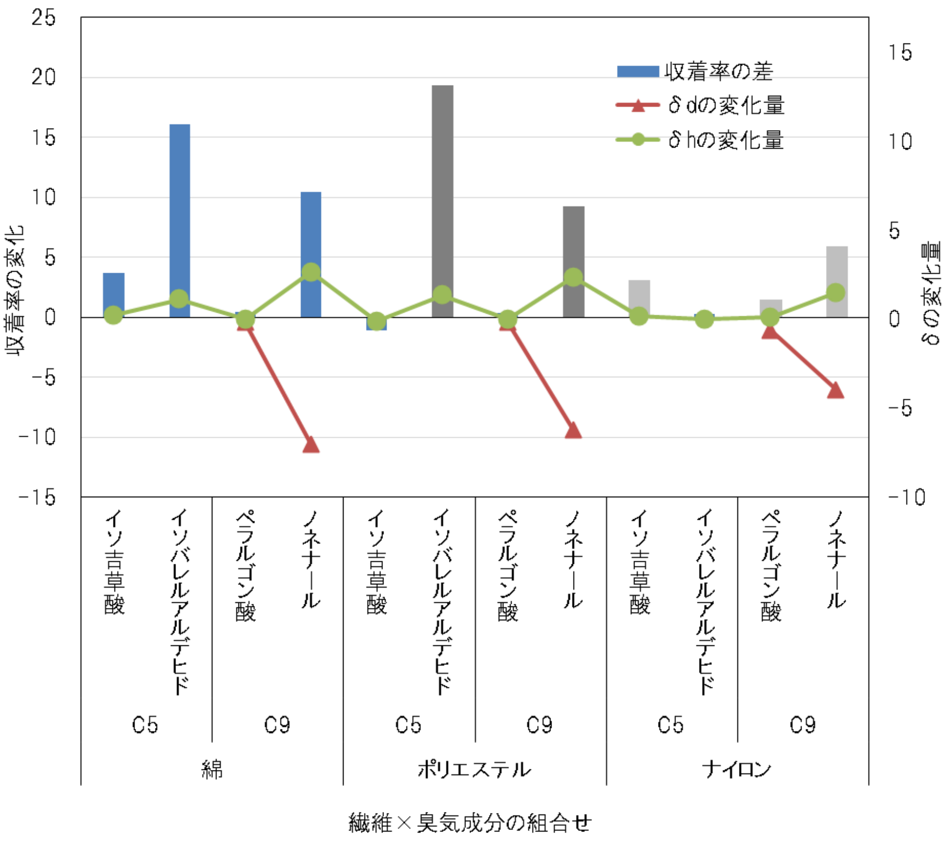


Fig.8.13 Changes of sorption rates of odorous substances and HSPs characteristic parameters by AE treatment on fibers

前述したように、AE 処理による脂肪酸系の臭気成分の各種繊維への収着率および水素結合項の変化は、アルデヒド系の臭気成分と比較すると非常に小さい。特にペラ

ルゴン酸は全ての繊維において、AE 処理の影響をほとんど受けていないと言える。
　綿およびポリエステルの場合、AE 処理による臭気成分の収着率の変化は同じ傾向を示していた。すなわち、アルデヒド系のイソバレルアルデヒドおよびノネナールの収着率が大きく増加し、水素結合項の寄与も大きくなっている。第 5 章でも述べたように、AE は大きな親水基を持つため、綿の水酸基に水素結合をし、外側に向いた疎水基にイソバレルアルデヒドおよびノネナールが収着すると考えられる。
　綿の場合、AE 処理後のイソ吉草酸の収着率がやや増加しているのは、第 5 章の考察で述べたとおり、AE の綿への収着量が他の繊維よりも多いため、AE を介したイソ吉草酸の収着率の増加分が数値として現れた結果と考えられる。
　ポリエステルの場合、繊維上に僅かに存在する水酸基とカルボキシル基に AE の親水基が水素結合し、AE のアルキル基を介してイソバレルアルデヒドおよびノネナールが収着したと考えられる。
ナイロンの場合、AE との相互作用が弱いため、全体的に AE 処理の影響が現れにくかったと考えている。
　本検討より推察される繊維と AE の相互作用、および AE を介在した臭気成分の繊維への収着機構のモデル図を Fig.8.14 に示す。

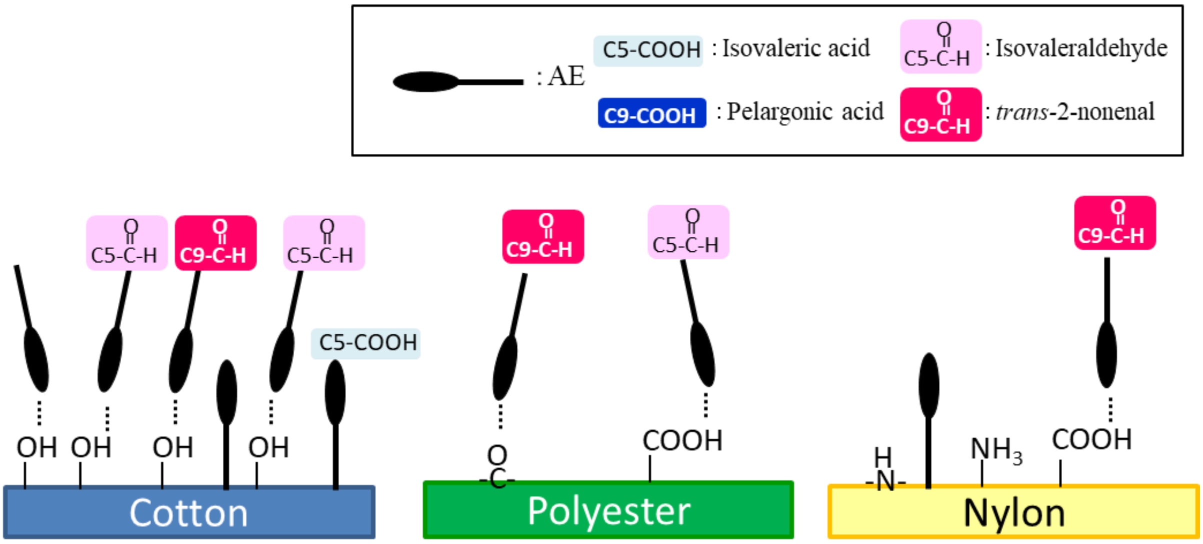


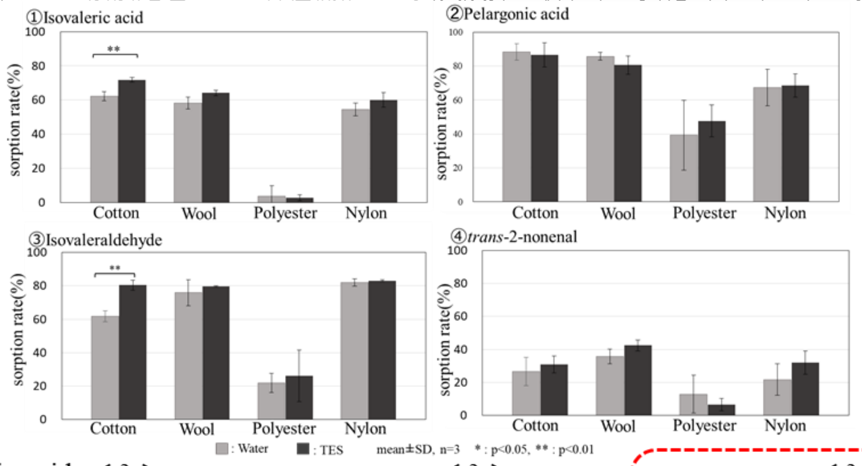
Fig. 8.14 Sorption model of AE and odorous substances on cotton, polyester, and nylon

5) 柔軟仕上げ剤（TES）処理の影響

水処理および柔軟仕上げ剤基材の N,N-ジステアロイルオキシエチル-N-メチル, N-ヒドロキシエチルアンモニウムサルフェート（TES）処理における各種臭気成分の収着率と各繊維の HSP 構成パラメータの関係を Fig.8.15 に示し、この中から TES 処理による分散項（δ_d）および水素結合項（δ_h）の変化量を推算した結果を Table 8.7 に示す。

TES 処理により、繊維と臭気成分の相互作用において、水素結合項および臭気成分の収着率に増減が認められた。次に、Table 8.7 に示した TES 処理による臭気成分の各種繊維への収着率の変化および HSP 構成パラメータの分散項および水素結合項の変化を、繊維別に比較した図を Fig.8.16 に示す。

＜参考： TES浸漬処理による各種繊維への臭気成分の収着率の変化（第6章のデータ）＞



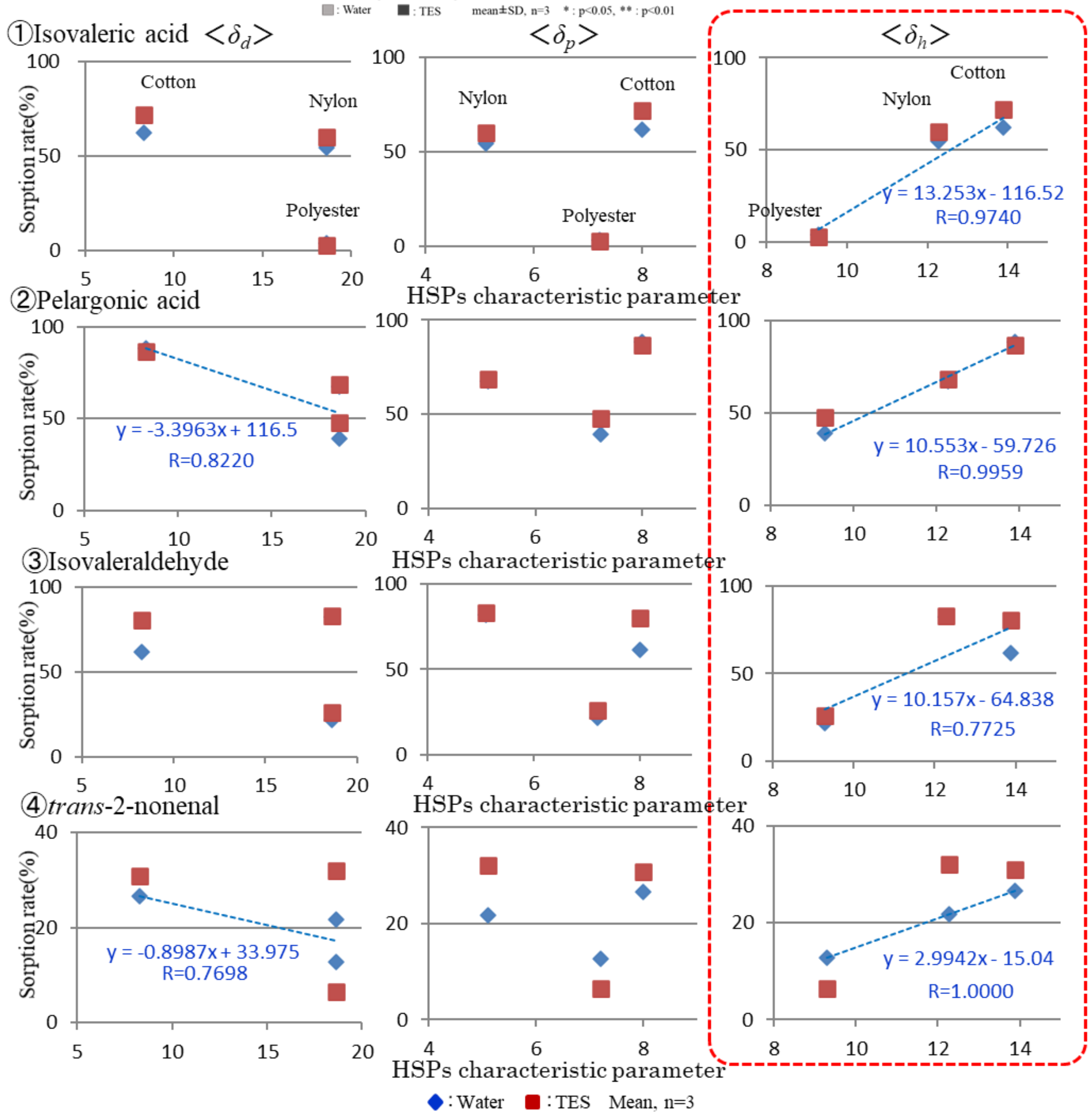


Fig. 8.15 Relations between HSPs characteristic parameters for fibers and sorption rate of odorous substances onto fibers (Water treatment and TES treatment, n=3)

Table 8.7　Changes in HSPs characteristic parameters for fibers by TES treatment

		収着率の差 (n=3)	δ $_d$の変化量	δ $_h$の変化量
イソ吉草酸	綿	9.69 **		0.73
	ポリエステル	-1.06		-0.08
	ナイロン	5.65		0.43
ペラルゴン酸	綿	-1.89	0.56	-0.18
	ポリエステル	8.39	-2.47	0.80
	ナイロン	1.23	-0.36	0.12
イソバレルアルデヒド	綿	18.69 **		1.84
	ポリエステル	4.38		0.43
	ナイロン	1.08		0.11
ノネナール	綿	4.35	-4.84	1.45
	ポリエステル	-6.35	7.07	-2.12
	ナイロン	10.34	-11.50	3.45

*, **：水処理との間に有意差あり　*:p<0.05, **: p<0.01

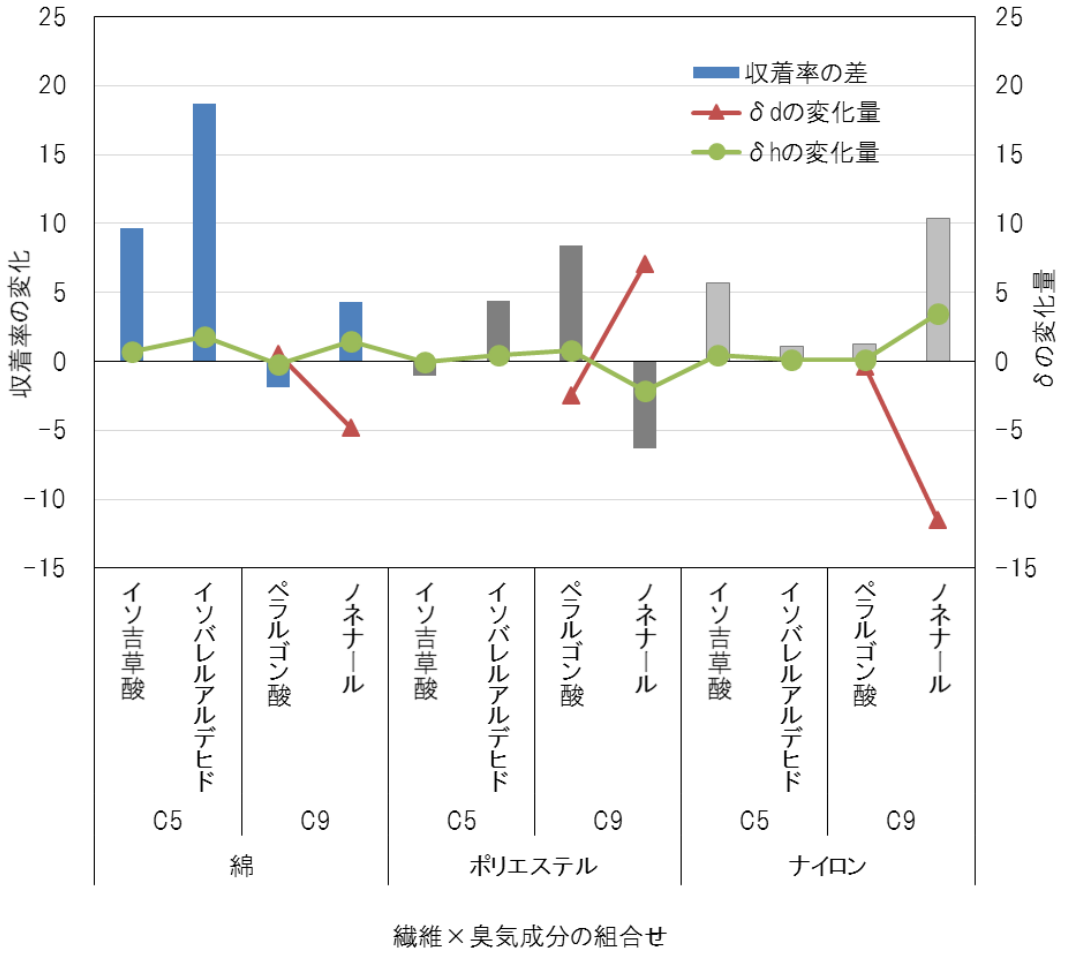


Fig.8.16　Changes of sorption rates of odorous substances and HSPs characteristic parameters by TES treatment on fibers

綿の場合、TES処理により、綿へのイソ吉草酸およびイソバレルアルデヒドの収着率に大きな増加が認められたが、これはTESの綿への収着率が他の繊維よりも多いことに起因していると考えられる。TESの収着はカチオン基と綿に存在する水酸基との水素結合が寄与していると考えられ、この時、TESは疎水基を外側に向けて配向していると推測できる。したがって、イソ吉草酸およびイソバレルアルデヒドはTESのアルキル鎖部分への疎水吸着により、綿への収着率が増加したと考える。TES処理によりイソ吉草酸よりも疎水性が高いイソバレルアルデヒドの収着率が顕著に増加したことは、これを支持している。

ポリエステルの場合、TES処理により、イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の収着率が増加した。ポリエステルとTESの相互作用はポリエステル表面に末端基として僅かに存在する水酸基とカルボキシル基へTESのカチオン性親水基が結合することが考えられる。この場合、TESの疎水基が外側に向くため、ここがイソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸の収着座席となった可能性がある。イソ吉草酸およびノネナールは水処理のポリエステルへの収着率が非常に少ないため、TES処理による疎水吸着の増加は現れにくかったと推測している。

ナイロンの場合、イソ吉草酸とノネナールの収着率が増加した。第6章の結果から、TESのナイロンへの収着への寄与は主に疎水的相互作用があると考えられる。ナイロンの疎水収着場にTESが収着し、イソ吉草酸はカチオン性の親水基との相互作用、ノネナールはTESのアルキル鎖との相互作用により収着率が増加したと考えられる。しかし、イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸がTES処理の影響をほとんど受け無かった理由については本検討の結果だけでは説明ができず、更なる検討課題となった。

本検討より推察される繊維とTESの相互作用、およびTESを介在した臭気成分の繊維への収着機構のモデル図をFig. 8.17に示す。

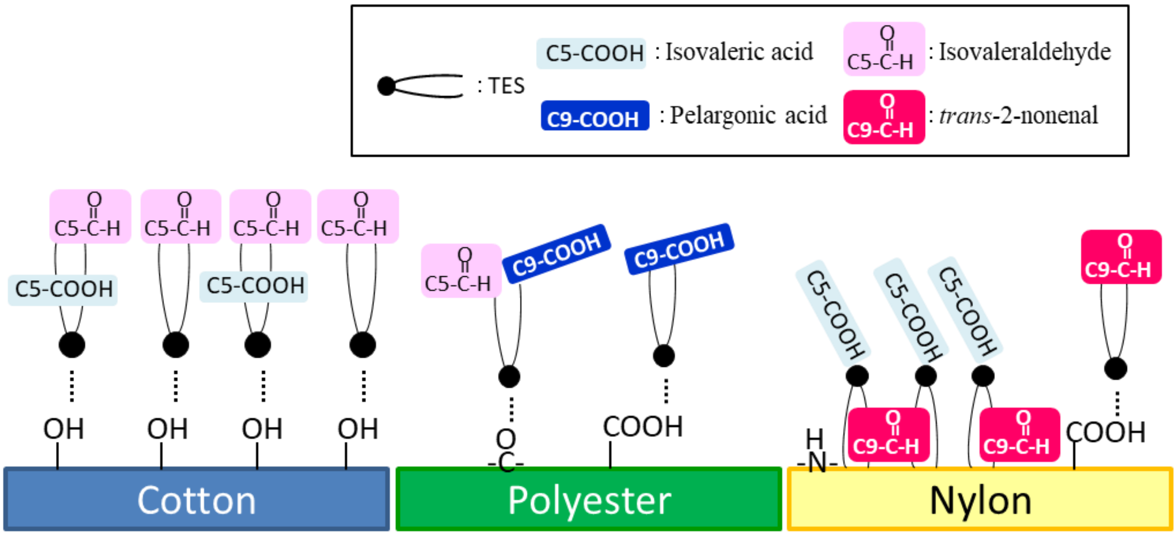


Fig. 8.17 Sorption model of TES and odorous substances on cotton, polyester, and nylon

8.4　結論

(1)Hansen の溶解度パラメータ（HSP）を用いて臭気成分と繊維との相互作用に寄与する因子について検討した。各種繊維の HSP を構成する 3 つのパラメータ（分散項 δ_d、分極項 δ_p、水素結合項 δ_h）それぞれについて、臭気成分の収着率との相関性を調べた。その結果、臭気成分と繊維との相互作用に対しては水素結合項の寄与が最も大きいことがわかった。

(2)水処理繊維への臭気成分の収着率と繊維の水素結合項から得られる単回帰式と、界面活性剤浸漬後の繊維への臭気成分の収着率を使って、界面活性剤処理による繊維の水素結合項の変化量を推算した。各種繊維への界面活性剤処理による臭気成分の収着率の増減と、水素結合項の変化量を繊維間で比較することで、界面活性剤と繊維との相互作用および界面活性剤が介在したときの臭気成分の繊維への収着挙動を解析した。

以上の検討から、Hansen の溶解度パラメータ（HSP）を構成する 3 つのパラメータのうち、水素結合力に由来するエネルギーが、臭気成分の繊維への収着に最も寄与する因子であることを見出し、各種繊維への界面活性剤処理による水素結合力および臭気成分の収着量の増減から、繊維と界面活性剤の相互作用と、そこに臭気成分を気相接触させたときの収着機構について考察することができた。この検討結果は、「衣服を臭わせず快適に着用するための管理」を行うにあたり、有益な知見になると考える。

＜引用文献＞

1) 中西浩一郎, 溶解度パラメーター, 熱測定, **9**(2), 61-68(1982)
2) Hansen CM, The Theree Dimensional Solubility parameter-Key to paint Component Affinities, J. paint technol, **39**(505), 104-117(1967)
3) Hansen CM, The Theree Dimensional Solubility parameter-Key to paint Component Affinities: II. Dyes, Emulsifiers, Mutual Solubility and Compatibility, And Pigments, J. paint technol, **39**(511), 505-510(1967)
4) J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, POLYMER HANDBOOK 4th EDITION. p.675-705, JOHN WILEY & SONS, INC. (1999)
5) D. W. van Krevelen, K.te Nijenhuis, Properties of Polymers 4th edition, p.213-216, Elsevier B.V., (2009)

第 9 章

結論

9. 結論

近年、清潔志向の高まりにより、若年者から高齢者までの幅広い年齢層において、体臭を気にする生活者が増えている。体臭または汗臭の原因物質は、エクリン腺、アポクリン腺および皮脂腺から皮膚上に分泌される有機化合物を皮膚常在菌が分解した結果生じる揮発性化合物である。こうした臭いは肌着に収着し、長期間の着用において衣類が臭い、洗濯では落としきれないという生活者の声が多く聞かれる。このため衣類の臭い対策ニーズに応えて、防臭効果を訴求した洗濯製品や防臭加工を施した肌着などが数多く開発されている。しかし、原因となる体臭成分が衣類の繊維に収着する機構について基礎的な検討事例は少なく、悪臭成分のアンモニア、硫化水素、酢酸、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドの各種繊維への収着性を検討した報告はあるものの、体臭を構成する臭気成分が繊維に収着する現象を検討した報告はない。

本研究では、体臭の繊維への収着に関する基礎的な知見を得ることを目的に、体臭を構成する各種臭気成分を気相系で繊維と接触させて収着率を測定し、収着における臭気成分と繊維との相互作用について検討を行った。また、衣類を洗濯する際に使用する洗剤や柔軟剤の界面活性剤が繊維への臭気成分の収着機構に及ぼす影響について検討した。

第 1 章「序論」では、体臭を防ぐことに対する生活者のニーズの高まりと、現在体臭予防策として講じられている主な手段について述べ、「衣服を臭わせず快適に着用するための管理」を実現するために臭気成分の繊維への収着機構を明らかにすることの意義を示した。

第 2 章「臭いと繊維の関係」では、体臭の種類や発生機構、従来行われてきた体臭の抑制方法について述べた。そして肌着に汎用的に用いられる繊維の種類と特徴および臭気成分と繊維との間の界面現象について示し、さらに臭気成分と繊維の相互作用についての先行研究および課題について述べた。

第 3 章「実験方法の検討」では、体臭成分として選定したイソ吉草酸、ペラルゴン酸、イソバレルアルデヒドおよび 2-ノネナール（以下ノネナール）の繊維に対する収着率を測定する方法を検討した。イソ吉草酸およびノネナールの収着率の測定は社団法人繊維評価技術協議会が定める消臭繊維製品認証基準を参考にガラス製三角フラスコ内で臭気成分と繊維を気相接触させ、所定時間後に気相中の臭気成分濃度をガスクロマトグラフ（以下 GC）によって分析した。イソバレルアルデヒドおよびペラルゴン酸は同様にガラス製三角フラスコ内で臭気成分と繊維を気相接触させるが、気体中のこれらの臭気

成分を GC で検出することが難しいため、固相マイクロ抽出（Solid Phase Micro Extraction : SPME）法で気相中の臭気成分を抽出してから、GC で分析することで信頼性のある収着率を得られることがわかった。

第 4 章「臭気成分の繊維への収着」では、体臭と繊維との相互作用に関する基礎的な知見を得ることを目的に、第 3 章で検討した方法を用い、体臭を構成する臭気成分を気相系で繊維と接触させて収着量を測定し、その結果から収着における臭気成分と繊維との相互作用について検討を行った。

綿に対する臭気成分の収着には、綿の構成分子であるセルロースの水酸基への水素結合が大きく寄与し、ウール、ナイロンへの臭気成分の収着には、繊維の末端アミノ基へのイオン結合だけでなく、他の収着機構が関与している可能性が示唆された。ポリエステルは、繊維表面に反応性が高い官能基が殆ど存在しないため、臭気成分の収着率は最も低い値を示した。

本章の結果から、各種繊維への臭気成分の収着には、繊維の官能基へのイオン結合等の化学的相互作用と、繊維の疎水部分へのファンデルワールス結合等の物理的相互作用が寄与しており、各作用の収着への寄与の大きさは、繊維の種類によって異なることがわかった。また各種繊維に対する臭気成分の収着量が異なる点について、各繊維の溶解度パラメータ（SP 値）を用いて検討したところ、ペラルゴン酸、イソバレルアルデヒドおよびノネナールの収着率は SP 値との間に相関が認められたが、イソ吉草酸はナイロンへの収着率が特異的に高いために相関が低く、SP 値だけでは相互作用を説明できないことがわかった。

第 5 章「洗剤成分が繊維への臭気成分の収着に及ぼす影響」では、衣類の日常的なケアとして行っている洗濯に着目し、洗剤が繊維への臭気成分の収着に及ぼす影響を明らかにするため、衣料用洗剤に汎用的に使用されるアニオン、非イオン界面活性剤水溶液および水に各種試験布を浸漬処理した後に、気相系で試験布と臭気成分を接触させて収着率を測定し、その結果から、界面活性剤の介在による繊維への臭気成分の収着機構の変化について検討した。

洗剤用の界面活性剤水溶液に繊維を浸漬することにより、気相系における臭気成分の収着率が変化した。直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）処理により、綿およびウールへのイソ吉草酸の収着率は増加し、ナイロンへの収着率は減少した。LAS はベンゼン環を有しているために極性が強く、先に繊維に収着することで、綿およびウールにおいては LAS を介してイソ吉草酸の収着量が増加し、ナイロンにおいては収着座席を塞ぐことで、イソ吉草酸の繊維への収着が減少したと考えられる。ラウリル硫酸ナトリウム（SLS）処理の場合、イソバレルアルデヒドの収着率が増加しており、これは SLS が LAS よりも極性が小さいため、極性物質である脂肪酸系の臭気成分との相互作用よ

りも、アルデヒド系の臭気成分との疎水的相互作用の方が強く現れた結果と言える。脂肪酸ナトリウム（C_{12}-Na）処理により綿、ナイロン、ポリエステルへのイソバレルアルデヒドの収着率が増加した。C_{12}-Na は水道水中の金属イオンにより金属石けんを形成することで繊維の表面を疎水化し、疎水性のアルデヒドの収着率が増加したと考えられる。ポリオキシエチレンアルキルエーテル（AE）処理では、綿に対して AE は親水基によって収着し、その疎水基部分を介してイソ吉草酸、イソバレルアルデヒドおよびノネナールの収着率が増加していると考えられる。ウールに対して AE は疎水結合で収着し、その親水基部分を介してイソ吉草酸の収着率が増加したと考える。ポリエステルでは、AE 処理によりイソバレルアルデヒドの収着率が増加した。ポリエステル繊維の末端基である水酸基およびカルボキシル基に水素結合した AE を介し、イソバレルアルデヒドが疎水収着をした結果と考えられる。

臭気成分の中でペラルゴン酸とノネナールは、比較的に界面活性剤の影響を受けにくかった。ペラルゴン酸はポリエステル以外の繊維への収着率が高いため、界面活性剤による影響が発現しにくかったものと考えられる。一方、ノネナールについては、繊維への収着機構において極性収着よりも疎水的相互作用の寄与が非常に大きいため、ノネナールよりも極性の大きい臭気成分と比較すると全般的に繊維への収着率が低く、その傾向は繊維に収着した界面活性剤を介しても変わらないことがわかった。

本章の結果から、衣料用洗剤に含まれる界面活性剤は種類によって繊維への収着状態が異なり、このため収着する臭気成分の増減が変化することがわかった。

第 6 章「柔軟仕上げ剤成分が繊維への臭気成分の収着に及ぼす影響」では、衣類の洗濯の後に風合い向上や香り付けを目的に使用する柔軟仕上げ剤が繊維への臭気成分の収着に及ぼす影響を明らかにするため、柔軟仕上げ剤の基材として使用されるカチオン界面活性剤で各種試験布に柔軟処理を行った後に、気相系で試験布と臭気成分を接触させて収着率を測定し、その結果から、カチオン界面活性剤の介在による繊維への臭気成分の収着機構の変化について検討した。

柔軟仕上げ剤に使用されるカチオン界面活性剤である N,N-ジステアロイルオキシエチル-N-メチル, N-ヒドロキシエチルアンモニウムサルフェート（TES）で処理した場合、綿へのイソ吉草酸、イソバレルアルデヒドの収着率が有意に増加し、特にイソバレルアルデヒドの収着率は大きく増加した。TES はカチオン性親水基によって繊維に収着しており、臭気成分は TES のアルキル鎖部分への疎水吸着により収着率が有意に増加することがわかった。ウール、ナイロンについては、TES 水溶液の pH がウールおよびナイロンの等電点とほぼ等しかったことから繊維の実効電荷が小さくなり、その結果、TES とのイオン性相互作用が抑制され、繊維への TES の収着量が低く抑えられたと考えられる。ポリエステルについては、TES との相互作用が弱く、TES の収着量が少ないために、臭気成分の収着率に大きな変化が生じなかったと言える。

TES が繊維と臭気成分の相互作用に及ぼす影響について、各繊維の SP 値と各種臭気成分の収着率との相関に着目して検討したところ、SP 値と収着率の相関係数は TES 処理系列と水処理系列の 2 条件の間で、大きな変化は認められなかった。このことは、ウール、ナイロン、ポリエステルの繊維では TES 処理による繊維の物理化学的特性値の変化が少ないことを示唆しており、TES の綿以外の繊維への収着量が少ないため、臭気成分の各繊維への収着率に大きな変化が現れなかったことを裏付けている。

本章の結果から、柔軟仕上げ剤に含まれるカチオン界面活性剤により、綿に対するイソ吉草酸、イソバレルアルデヒドの収着率が増加することが明らかになった。また本実験条件下においてはウール、ナイロンおよびポリエステルへの柔軟仕上げ剤成分の収着量は少なく、臭気成分の収着への影響は小さいことがわかった。

第 7 章「汚垢の繊維への付着が臭気成分の収着に及ぼす影響」では、第 5 章および第 6 章で述べた洗剤成分の他に、衣類への臭気の収着に影響を及ぼす因子として、衣服の着用によって繊維に付着する汚垢に着目し、その影響について検討した。

繊維に付着したモデル汚垢が臭気成分の収着に及ぼす影響は繊維の種類で異なり、ポリエステルへの各種臭気成分の収着率は、モデル汚垢の付着により増加することが明らかになった。これはポリエステル繊維と各臭気成分との疎水性相互作用が、モデル汚垢を介して強まったためと考える。ウールおよびナイロンではモデル汚垢が付着することで、イソバレルアルデヒドの収着率が有意に減少しており、モデル汚垢によって収着座席の一部が塞がれたため、イソバレルアルデヒドの両繊維への収着が阻害されたと考えられる。また、モデル汚垢を付着させた繊維および未処理繊維の SP 値と収着率の相関性からは、モデル汚垢の付着による繊維表面の物理化学的特性値の変化が、ペラルゴン酸およびイソバレルアルデヒドと繊維との親和性に大きな影響を及ぼしていることがわかった。

第 8 章「Hansen 溶解度パラメータを用いた、臭気成分と繊維の相互作用に寄与する因子の分析」では、第 4 章から第 7 章で繊維と臭気成分の相関性の分析に用いた溶解度パラメータ（SP 値）をさらに展開し、分子間相互作用を分散項、極性項、水素結合項に 3 つの要素に分割した Hansen 溶解度パラメータ（HSP）を用いて、臭気成分の繊維への収着に寄与する分子間相互作用についての説明を試みた。

まず、各種繊維への臭気成分の収着率と HSP の構成パラメータとの相関性を検討したところ、臭気成分の収着には HSP の 3 つの要素のうち、水素結合項が大きく影響していることがわかった。続いて、第 4 章から第 6 章の検討から得られたデータを用いて繊維への界面活性剤処理による水素結合項の変化量を推算し、界面活性剤処理により繊維表面の物理化学的性質が変化した結果、臭気成分の収着挙動が変化することを示した。

本研究から、体臭成分の繊維に対する収着率を測定する方法を確立したとともに、臭気成分の繊維への収着率は繊維の種類や臭気成分、衣類の洗濯に用いる界面活性剤および柔軟仕上げ剤に用いられる界面活性剤、および汚垢の付着によって影響を受けることが分かった。さらに Hansen の溶解度パラメータを構成する 3 つのパラメータのうち、水素結合力に由来するエネルギーが、臭気成分の繊維への収着に最も寄与する因子であり、界面活性剤の収着によって、繊維の水素結合力が変化することを見出した。界面活性剤処理による繊維の水素結合力の変化および臭気成分の繊維への収着率の増減から、繊維と界面活性剤の相互作用と、そこに臭気成分を気相接触させたときの収着機構について基礎的な知見を得ることができた。

本論文に使用した研究論文目録

第 3 章、第 4 章
１）山岸　理恵子、米山雄二, 各種繊維に対する臭気成分の収着, Material Technology Vol.37, No.3, p.60~66（2019）

第 5 章
２）山岸　理恵子、米山　雄二, 臭気成分の繊維への収着に及ぼす界面活性剤の影響, Material Technology Vol.37, No.4, p.80～90 (2019）

謝　辞

本論文は、文化学園大学大学院 生活環境学研究科 博士後期課程 被服環境学専攻において在学中の平成 28 年 4 月からの 3 年半に亘る研究成果をまとめたものです。

本研究を推進し、論文をまとめるにあたり、終始暖かい激励とご指導、ご鞭撻を頂いた文化学園大学　大学院生活環境学研究科　米山雄二教授に心より感謝とお礼を申し上げます。本研究の推進にあたり、懇切なご助言、ご支援を頂きました文化学園大学テキスタイル研究室の諸先生方にも深く感謝いたします。そして文化学園大学服装学部テキスタイル研究室の大学院生の皆様にも、世代の離れた私に温かく接して頂き感謝しております。
また、企業に在籍する私に博士課程への進学を後押しして下さいました前ライオン株式会社お洗濯マイスターの山縣義文博士に心より感謝を申し上げます。さらに、仕事をしながらの研究活動を支えてくれたライオン株式会社快適生活研究所の皆様に深く感謝いたします。

最後に、本研究の遂行にあたり、ご理解とご支援を頂いたライオン株式会社コーポレートコミュニケーション部の藤沢靖部長、当時快適生活研究所所長であった伊野波美恵子氏、ならびにビューティケア事業部長の小池陽子氏に深く感謝の意を申し上げます。