

氏名(本籍)	山岸 理恵子(埼玉県)
学位の種類	博士(被服環境学)
学位記番号	博甲第56号
学位授与年月日	2019年9月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 文化学園大学学位規程第5条第1項該当
論文題目	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
論文審査委員	(主査) 教授 米山 雄二 教授 佐藤 真理子 准教授 柚本 玲 教授 木村 美智子(茨城大学)

論文内容の要旨

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、エクリン汗腺、アポクリン汗腺及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、洗濯では落とす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吸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吸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吸着する現象を検討した報告はない。

本研究では、体臭の繊維への吸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。

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量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量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量を得られることがわかった。

第4章「各種繊維に対する臭気成分の収着」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「臭気成分の繊維への収着に及ぼす界面活性剤の影響」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LASが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の極性がLASより小さ

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 (C₁₂-Na) 処理では綿、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。C₁₂-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、その疎水基部分によってイソ吉草酸、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。ウールに対して AE は疎水結合で収着し、その親水基部分にイソ吉草酸が収着した量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前章で述べたように、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「臭気成分の繊維への収着に及ぼす柔軟仕上げ剤の影響」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収着は小さくなり、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 の収着率が低いため、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「汚垢の付着が臭気成分の繊維へ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。

繊維に付着した皮脂による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、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、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、汚垢の付着における繊維のSP値と収着率の相関性からは、汚垢の付着によって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力項、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溶解度パラメータを構成する3つの要素のうち、水素結合力が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变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。

論文審査結果の要旨

本論文は、全9章から成る。

第1章「序論」では、衣服の臭い対策への生活者ニーズの高まりとその予防策の主な方法について述べ、被服管理学の視点から「衣服を臭わせず快適に着用するための管理」の実現にむけて、臭気成分の繊維への収着挙動および界面活性剤の影響を研究する意義を述べている。

第2章「臭いと繊維の関係」では、体臭の種類や発生機構、従来行われている体臭の抑制方法、および肌着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紹介し、本研究で注目する臭気成分と繊維の相互作用について先行研究および課題を述べている。

第3章「実験方法の検討」では、体臭成分としてイソ吉草酸、ペラルゴン酸、イソバレラルデヒドおよびノネナールの4種を選定し、繊維と気相接触させて生じる微量の収着量を、精度よく分析する方法を検討している。その結果、イソ吉草酸およびノネナールの収着量は繊維評価技術協議会の消臭繊維製品認証基準の試験を参考に、臭気成分と繊維を気相接触させた後、臭気濃度をガスクロマトグラフ(GC)によって分析する方法を、また、イソバレラルデヒドおよびペラルゴン酸は繊維と気相接触したのちに、臭気濃度を固相マイクロ抽出とGC分析を組み合わせた方法を用いることで、信頼性のある収着量データが得られる実験方法を確立している。

第4章「各種繊維に対する臭気成分の収着」では、第3章で確立した実験方法を用いて、綿、ウール、ナイロン、ポリエステルへの臭気成分の収着率を測定し、臭気成分と繊維との相互作用について検討している。その結果、繊維への臭気成分の収着には、臭気成分の疎水性および極性の大きさが関係しており、また繊維側の因子として溶解度パラメータ(SP値)との関係では、3種の臭気成分について相関が認められることを明らかにし、ウールおよびナイロンについては他の収着メカニズムが関与していることを示唆している。

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」では、日常の洗濯において洗剤に含まれる界面活性剤が臭気成分の収着に及ぼす影響に注目し、アニオン界面活性剤および非イオン界面活性剤で繊維を浸漬処理した場合の収着率変化およびSP値との相関性を検討している。その結果、界面活性剤の種類によって臭気成分の収着率は変化することを明らかにし、これは界面活性剤の親水性・疎水性、繊維表面の収着座席の減少、界面活性剤の金属塩形成が影響して収着機構が変化すると考察している。

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」では、洗濯後に使用される柔軟仕上げ剤が臭気成分の収着に及ぼす影響に注目し、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繊維を浸漬処理した場合の収着率変化およびSP値との相関性を検

討している。その結果、カチオン界面活性剤によって、綿に対するイソ吉草酸、イソバレラルデヒドの収着率は増加し、ウール、ナイロンおよびポリエステルへの臭気成分の収着率は変化が小さかった。このことは SP 値との相関性の変化が小さいことから裏付けられるとしている。

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」では、衣服の着用により繊維に付着する汚垢が臭気成分の収着に及ぼす影響に注目し、モデル皮脂汚れを繊維に付着させた場合の収着率変化および SP 値との相関性を検討している。その結果、繊維に汚垢が付着すると臭気成分の収着は繊維の種類で異なり、ポリエステルの場合は収着率が増加し、ウールおよびナイロンでは汚垢が収着座席の一部を塞ぐことで収着率が減少しており、これらの結果は SP 値と収着率の相関性も大きく変化していることから、汚垢の付着は繊維と臭気成分の親和性に大きな影響を及ぼしていることを明らかにしている。

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、これまでの SP 値で扱う分子間力を分散力項、極性項、水素結合項の 3 つの要素に分割した Hansen 溶解度パラメータを用いて、臭気成分の繊維への収着に寄与する分子間相互作用を検討している。その結果、臭気成分の収着には、水素結合項が大きく影響しており、界面活性剤処理による水素結合項の変化量に伴って、臭気成分の収着挙動が変化することを示している。

第 9 章「結論」では、第 3 章から第 7 章の結果を総括し、臭気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、衣類の洗濯や柔軟仕上げに用いる界面活性剤および汚垢の付着によって影響を受けるが、その収着に最も寄与する因子は水素結合力であり、洗濯における界面活性剤は繊維の水素結合力を変化させて臭気の収着に影響し、その影響は界面活性剤の種類や構造が関係して、異なると結論づけている

これを要するに、本論文は体臭を構成する臭気成分を繊維と気相接触させて収着量を測定し、臭気成分が繊維に収着する挙動に及ぼす界面活性剤の影響を、被服管理学の視点から明らかにしようとした研究であって、本論文は衣服への臭気成分の収着に対する被服管理の重要性を拡大する新しい知見を加えたものであり、被服環境学分野に貢献するところが大きい。よって本論文は博士（被服環境学）の学位論文として十分価値のあるものと認められる。