研究の動向

ヘルスケア関連の機能性繊維

島根大学 人間科学部 高橋 哲也

1. はじめに

団塊の世代のピークが75才を迎えるいわゆる“2025年問題”が社会問題になりつつある。既に、日本は全人口のうち高齢者が21%を超える「超高齢社会」を迎えており、健康問題がより大きな関心となっている。また、日本社会にとってヘルスケア産業の創出は大きな課題であり、経済産業省も支援を行っている。被服分野においても、ヘルスケア関連の被服素材に対する期待は益々高まるものと考えられる。

本稿では、ヘルスケア関連の機能性繊維に関して、抗菌繊維、消臭繊維、さらには紫外線より肌を守るUVカット繊維にターゲットを絞って、それらの研究動向について説明をすることとする。併せて、当研究室で行っている研究についても紹介をさせて頂く。

2. 抗菌性を有する繊維素材

抗菌繊維をはじめ、消臭繊維、UVカット繊維などを製造する場合、繊維に対して機能剤で後処理加工を施したり、紡糸成形時に機能剤を練り込んだりする必要がある¹⁾。その機能剤としては、抗菌剤、消臭剤、紫外線防御剤（紫外線散乱剤や紫外線吸収剤）などがある。そこで、まず抗菌剤の種類やその研究動向についての説明を行う。

(1) 合成系の抗菌剤

抗菌繊維を得るために必要な抗菌剤は、合成系と天然系のものに分けられる。さらに合成系の抗菌剤は有機系と無機系のものに分類できる。有機系の抗菌剤は、溶出性が高いために効力が大きく即効性もある。但し、効果

の持続性は短いものが多い。有機系の抗菌剤の多くは、抗菌性だけでなく防カビ性もある²⁾。その効果は、細菌やカビの細胞壁や細胞膜に結合して、機能を破壊することによって発現される。有機系の抗菌剤として良く知られているイミダブール系のチアベンダゾール (TBZ) は、食品添加物にも使用されていて安全性も高い。但し、有機系の抗菌剤の中には耐性菌が発現しやすいものもある。有機系の抗菌剤の場合には、その効果の持続性を高めるために溶出性制御を目的に可塑剤を添加したり、基材に混練する研究が行われている。

一方、無機系の抗菌剤としては、有力なものとして銀、銅、亜鉛などの金属類が挙げられる。一般的に抗菌効果の持続時間は、有機系のものに比べて長い³⁾。その抗菌効果は、溶出した銀イオンや銅イオンが細菌の細胞膜に取り込まれて菌体タンパク質を変性することによって発現すると考えられている。古くから銀食器などに抗菌性があることも認知されており、人体に対する安全性が高いことに加えて安心感もある。

これらの銀、銅、亜鉛などの金属を抗菌剤として利用する場合、ゼオライト（アルミノケイ酸ナトリウム）に担持するケースが多い。日本では、ゼオライトは食品添加物にも指定されており、その安全性が広く認知されている。欧米をはじめとする諸国では、食品と接触する包装材料に使用される物質も規制の下に管理されており、間接食品添加物としての認証が必要である。銀・亜鉛・アンモニア複合A型ゼオライトは、アメリカ食品医薬品局 (FDA) によって間接食品添加物としても認められている。

筆者の研究室においても、金属担持ゼオライトによる繊維素材への抗菌性の付与に関する研究を行っている。ポリプロピレンなどのプラスチックに銀担持ゼオライトやジンクピリチオンを添加し、黄色ブドウ球菌などに対する抗菌活性を調べている⁴⁾。マテリアルリサイクルを想定して熱履歴による抗菌性への影響を調べたところ、熱履歴が増すに従って抗菌活性が増加することがわかった^{4)~6)}。さらに、人工汗、人工尿、人工唾液などを用い

Tetsuya TAKAHASHI

島根大学人間科学部 研究担当副学部長（身体活動・健康科学コース教授）、総合理工学研究科 数理・物質創成科学コース（後期博士課程担当）教授、博士（農学）、博士（工学）

〔著者紹介〕（略歴）昭和電工（株）総合研究所 主席研究員を経て、2000年 島根大学教育学部 助教授、2005年 教育学部 教授、2017年より現職、2007年～2008年 第49次南極地域観測隊。

〔専門分野〕被服材料、機能性繊維

て、人体由来の分泌液が抗菌製品に付着した場合の抗菌性への影響についても調べた。その結果、人工唾液では抗菌性に殆んど影響しないなどの興味深い結果を見出した⁷⁾。また、銀担持ゼオライトとプラスチックとの界面接着の改良のため、エチレン・プロピレンランダム共重合体 (R-PP) を用いて粒子径の異なる銀担持ゼオライトを添加した試験片を射出成形し、表面性状と抗菌活性の関係を調べた。その結果、抗菌性の維持には、銀担持ゼオライトと R-PP との界面接着が重要な役割を持つことなどを見出した⁸⁾。

また、筆者の研究室では、洗濯液の殺菌や被洗布への抗菌性付与を目的に水軟化剤であるゼオライトに金属イオン (銀, 亜鉛, 銅) を担持し、洗剤成分として用いる風呂の残り湯を使った洗濯の研究についても行っている^{9)~11)}。その結果、風呂の残り湯中に存在していた生菌は、金属担持ゼオライトを配合した洗剤を用いた場合には全く認められなくなった。つまり、風呂の残り湯を洗濯に使用する場合に有効に殺菌でき、嫌な臭いも全く無くなることなどを見出している⁹⁾。また、全ての被洗布にはすすぎ後も抗菌効果が付与されていることも確認できた¹⁰⁾。金属担持ゼオライトを配合して行った洗濯後の綿布に大腸菌を接種し、37℃で培養を行った結果を示す¹⁰⁾。図1に培養後の菌の増殖状態を示す¹⁰⁾。その結果、通常のゼオライト (ZL-6) の場合では多数の菌のコロニーが見られるのに対して、銀や亜鉛を担持したゼオライト (ZL-2, ZL-5) を配合して洗濯した場合では、被洗布に菌の増殖が全く見られないことがわかる。これらのことから、銀担持ゼオライトを洗剤に配合すると、洗濯毎に被洗布に抗菌性が付与される。つまり、被洗布には抗菌性が半永久的に付与され続けることを見出した。

さらに、比較として、無隔膜方式の電解処理で得られた電解水を風呂の残り湯に加え、洗濯液中の雑菌に対する殺菌効果も調べている^{12)~14)}。以上のような研究によって、金属担持ゼオライトはプラスチックや繊維に添加して用いるだけでなく、抗菌性を有する洗剤の成分として用いることも有用であることを明らかにした。

図1. 金属担持ゼオライトを加えて洗濯した後の被洗布に対する抗菌テスト結果 (大腸菌を用いた場合における寒天培地上の菌の増殖状態)

(2) 天然系の抗菌剤

天然系の抗菌剤は、その由来によって植物、動物、微生物・放線菌などに分類できる。植物や動物由来のものは、それぞれに含まれる成分を抽出したものが多く¹⁵⁾。香辛料の抽出物にはワサビや辛子などがあり、その有効成分はアリルイソチオシアネートなどである¹⁶⁾。その他の天然系の抽出物としては、トウガラシ、シヨウガ、ニンニクなどの香辛料や、茶カテキン、ハーブなどが知られている¹⁶⁾。また、蟹の甲羅から得られるキチン・キトサンもある。天然系の抗菌剤には揮発性のものも多く、抗菌効果の持続性は合成系の抗菌剤と同じように比較的短い。但し、天然系の抗菌剤は天然由来の成分であることから安全性が高いものが多い。

筆者の研究室においても、天然由来として茶カテキンを用いた取り組みを行っている。現在、健康志向に伴って、ペットボトル入り茶飲料の需要が増加している。その結果、茶殻が産業廃棄物として大量に廃棄されるようになった。捨てられている茶殻には多くのカテキンが含まれており、抗菌、消臭などの有用な機能を持つ。当研究室では、茶殻の有効利用として、抄紙法によって高機能性紙を作製している^{17)~23)}。企業との共同研究により、茶殻配合紙の商品化も行った。

異なる茶種の茶殻を20%と60%配合して作製した茶殻配合紙に対して、黄色ブドウ球菌による抗菌性を調べた (表1)¹⁸⁾。種々の検討を行った結果、茶殻を利用した茶殻配合紙には、茶種の発酵度が高いほど抗菌性が高く現われることがわかった (緑茶<ウーロン茶<紅茶)¹⁸⁾。これらの結果は、カテキンがテアフラビンへと酸化重合されたことによる¹⁸⁾。

次に、異なる条件で焙煎を行った緑茶の茶殻を用いた場合の茶殻配合紙についても黄色ブドウ球菌による抗菌性を調べた (表2)¹⁸⁾。その結果、焙煎温度が200℃を超えるとその抗菌性が非常に高くなることや、高い抗菌性を得るには焙煎時間が15分以上必要であることなどを見出した。また、キセノンライトによって紫外線を照射した緑茶の茶殻60%配合紙に対しても、その抗菌性を調べた (表3)¹⁹⁾。その結果、茶殻配合紙に紫外線を20時間 (365 nmの積算紫外線量: $6.67 \times 10^6 \text{ J/m}^2$) 以上照射することによって、茶殻配合紙の抗菌性は非常に高くなることも見出した。つまり、茶殻に対して焙煎処理や紫外線照射を行うことによって、無発酵の緑茶の茶殻を用いた場合であっても、茶殻配合紙の抗菌性を大幅に高めることが可能であった¹⁸⁾¹⁹⁾。但し、茶殻配合紙に紫外線を照射するとその色相が赤色味を帯びることもわかった。これらのことは、紫外線照射によって茶殻中のクロロフィルが退色するとともに、カテキン類がテアフラビン類へと化学変化したためと考えられた²⁰⁾。

表 1. 異なる茶種の茶殻配合紙に対する抗菌テスト結果 (黄色ブドウ球菌を使用)

サンプル	茶種	茶殻配合率 (wt%)	培養時間 (h)	抗菌性				
				生菌数 (CFU/ml)	Log C ^a	静菌活性値	殺菌活性値	
培養前	—	—	0	1.0×10 ⁵	5	—	—	
茶殻配合紙	緑茶	20	18	1.39×10 ⁷	7.14	1.08	-2.14	
		60	18	5.36×10 ⁶	6.73	1.49	-1.73	
	ウーロン茶	20	18	1.60×10 ⁴	4.20	5.97	0.8	
		60	18	ND ^b	—	—	—	
	紅茶	20	18	ND	—	—	—	
		60	18	ND	—	—	—	
	焙じ茶	20	18	ND	—	—	—	
		60	18	ND	—	—	—	
	プーアル茶	20	18	ND	—	—	—	
		60	18	ND	—	—	—	
	パルプ紙	—	0	18	1.64×10 ⁸	8.22	—	—

^a 生菌数

^b 検出限界以下 (<440)

表 2. 焙煎処理後の緑茶の茶殻 60 wt% 配合紙に対する抗菌テスト結果 (黄色ブドウ球菌を使用)

サンプル	茶殻配合率 (wt%)	焙煎条件		培養時間 (h)	抗菌性			
		温度 (°C)	時間 (min)		生菌数 (CFU/ml)	Log C ^a	静菌活性値	殺菌活性値
培養前	—	—	—	0	1.0×10 ⁵	5	—	—
茶殻配合紙	60	未焙煎		18	5.19×10 ⁷	7.72	0.71	-2.72
		180	15	18	2.36×10 ⁷	7.37	1.06	-2.37
	60	190	15	18	3.28×10 ⁵	5.51	2.92	-0.51
	60	200	15	18	ND ^b	—	—	—
	60	210	15	18	ND	—	—	—
	60	200	8	18	5.08×10 ⁵	5.70	2.73	-0.70
	60	200	10	18	1.64×10 ⁶	6.21	2.21	-1.21
	60	200	12	18	ND	—	—	—
	60	200	15	18	ND	—	—	—
	パルプ紙	0	—	—	18	2.72×10 ⁸	8.43	—

^a 生菌数

^b 検出限界以下 (<440)

さらに、異なる臭気ガスを用いて、茶殻配合紙の消臭性について検討を行った。各種の茶殻を用いて作製した茶殻配合紙に対して、アンモニアガスでの消臭性を調べた結果を図2に示す²¹⁾。その結果、アルカリ性臭気であるアンモニアやトリメチルアミンに関しては、短時間であっても非常に優れた消臭性を発現することを明らかにした²¹⁾。また、消臭後の茶殻配合紙は消臭前に比べて抗菌性が高まるなど、消臭性と抗菌性には相乗効果があるという興味深い結果も見出した²¹⁾。また、実使用を想定した茶殻配合紙の力学物性²²⁾や抄紙過程でのカテキンの脱落を抑える研究についても行った²³⁾。

さらに、機能性紙である茶殻配合紙の被服素材への適用を検討した²⁴⁾²⁵⁾。その結果、茶殻配合紙の被服への展開として、バインダーとしてポリアミド-エピクロロヒドリン共重合ポリマーのエマルジョンを添加することによって、茶殻配合紙にボタン付けやミシン縫いが十分に可能になることを見出した²⁴⁾。また、20回を超える繰り返し洗濯にも十分に耐え得るため、茶殻配合紙を高機能性を有する「紙衣」として使用でき得ることも明らかにした²⁵⁾。

これらの考え方を活かし、欧米の街路樹で産業廃棄物となってその処分方法が問題となっているセイヨウトチ

表 3. 照射後の緑茶の茶殻 60 wt%配合紙に対する抗菌テスト結果 (黄色ブドウ球菌を使用)

サンプル	茶殻配合率 (wt%)	照射時間 (h)	培養時間 (h)	抗菌性			
				生菌数 (CFU/ml)	Log C ^a	静菌活性値	殺菌活性値
培養前	—	—	0	1.0×10 ⁵	5	—	—
茶殻配合紙	60	0	18	4.68×10 ⁷	7.62	0.92	-2.62
		0.3	18	9.64×10 ⁷	7.98	0.56	-2.98
		1.0	18	1.20×10 ⁴	4.08	4.46	0.92
		5	18	8.00×10 ³	3.90	4.64	1.10
		10	18	8.00×10 ³	3.90	4.64	1.10
		20	18	ND ^b	—	—	—
		50	18	ND	—	—	—
		100	18	ND	—	—	—
		200	18	ND	—	—	—
				20 (アルミ箔で遮光)	18	5.96×10 ⁷	7.77
パルプ紙	0	0	18	3.48×10 ⁸	8.54	—	—

^a 生菌数

^b 検出限界以下 (<440)

図 2. 茶殻配合紙における臭気残存率と経過時間の関係

(アンモニアガスに対する消臭性)

(a) 異なる配合率の緑茶の茶殻配合紙,

(b) 異なる茶種の茶殻60wt%配合紙

ノミにも着目した。その粉砕物を配合した機能性紙を製作し、抗菌性や消臭性を有することを報告した²⁶⁾。さらに、配合紙の手揉みによる柔軟性付与についても定量的な検討を行った²⁷⁾。

3. 消臭性を有する繊維素材

消臭繊維とは、臭気成分と触れることにより不快臭を減少させる機能を持つ繊維のことを言う。このような繊維素材は、発生した悪臭成分を化学的、物理的、生物的方法などで吸着して分解し、無臭化させる機能を持つ。また、抗菌防臭繊維とは異なって、人間由来の臭いだけでなくタバコ、糞尿、生ごみなど、幅広い不快臭の防止にも対応できる。悪臭には、生ゴミより発生する硫化水素などを主成分とする硫黄系、人間や動物からの排泄物より発生するアンモニアなどを主成分とする窒素系などがある。日常生活における具体的な悪臭成分としては、硫化水素、アンモニア、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、酢酸エチルなどが挙げられる。

最近の消臭繊維の研究動向として、複数の悪臭に対応する検討が挙げられる。複数の悪臭に対しては、1種類の消臭物質では対応が難しいため、複数の消臭物質を組み合わせる必要がある。その組み合わせで一番多く行われているのは無機系の消臭物質を組み合わせたものであり、二酸化チタン、二酸化マンガン、酸化亜鉛などの金属酸化物の触媒を組み合わせる研究が行われている。

また、最近の研究動向としては、安全性を重視したものも多い。そのため、経口摂取や吸口摂取されても全く問題のない成分を中心とした研究が多く行われるようになった。そのような観点からも天然系の消臭剤が着目されており、それらの成分の組み合わせが研究されている。茶葉やキノコなどの複数の植物の抽出物が用いられている。また有機系の消臭剤においても、有機窒素系のものを合わせた研究

が多く見られる。金属キレート化合物との組合せ、シクロデキストリンとの組合せなども行われている。それらの消臭機能を持つ成分を繊維内部に添加したり、あるいは繊維表面に塗布した様々な消臭繊維が開発されている。

4. 光触媒物質を用いた多機能な機能性素材

光触媒酸化チタンは²⁸⁾、優れた機能を有する21世紀を代表する先端素材として非常に注目を浴びている。光触媒酸化チタンの大きな特徴は、光エネルギーを受けることによって高い酸化分解力を発現し²⁸⁾、抗菌、消臭、防汚、超親水化などの複数の機能を発現することにある。また、あくまで触媒であるためにそのもの自体は消費されず、その機能性には寿命が存在しない。被服素材はもとより、建材から揮発するホルムアルデヒドなどによるシックハウス症候群の防止を目的とした壁紙、防汚性や超親水化を活かしたメンテナンスフリーのテント地など、様々な繊維製品に用いられるようになった²⁹⁾。

最近の光触媒酸化チタンの研究動向としては、光触媒自体の改良と光触媒層と基材との接着の改良が挙げられる。触媒活性の向上のために、活性炭などの多孔質異体との複合化や光触媒を基材に担持する成膜技術の研究が行われている。さらには、微粒子化などの触媒形状の研究も行われている。また、紫外線だけでなく可視光線にも対応できるような可視光対応型の光触媒に関する研究も行われている。可視光対応型の研究としては、酸化チタンに遷移属イオンを少量注入するイオン注入法、酸化チタン焼結体をターゲットにアルゴンでスパッタリングするマグネトロンスパッタ法、酸化チタンに窒素をドー

プする窒素ドーピング法などが挙げられる。

また、担持構造の改良としては、担持基材の表面への光触媒層の形成といった研究や、化学的気相成長法や物理的気相成長法などの光触媒の成膜技術の研究が行われている。光触媒酸化チタンは、抗菌性だけでなく消臭性も目的とした多機能な高機能性繊維として利用されるようになった。

筆者の研究室においても、光触媒による抗菌性や消臭性を目的とした機能性繊維への取り組みを行っている。酸化チタン粒子を繊維に添加した場合、酸化チタンがマトリックスである繊維自体を分解するために、細い繊維を得ることは困難とされていた。また、酸化チタン粒子が繊維表面に露出していないと、その機能を十分には発現しないなどの技術的な課題もあった。筆者の研究では、酸化チタン粒子の表面がシリカに覆われた酸化チタン-シリカ複合体を用いることによって、2~3 μm 径の細い繊維を安定して作製することが可能となった³⁰⁾。

また、湿式紡糸法で得られる繊維の表面には、多数の凹凸を有することが知られている。そこで、湿式紡糸法によって得られるレーヨン繊維に酸化チタンを添加することにした³⁰⁾。レーヨン繊維には、親水性であるために菌液が繊維内部に侵入しやすく、酸化チタン粒子がある程度は繊維内部に包埋されていても抗菌性を発現するという利点がある。種々の検討の結果、繊維の表面には多数の凹凸を有し、酸化チタン粒子が繊維表面に露出しやすくなることなどを見出した³¹⁾。企業との共同研究によって、酸化チタン添加レーヨン繊維の商品化も行った。

表4に、酸化チタンの添加量を変化させたレーヨン繊維

表4. 異なる添加量の酸化チタンを加えたレーヨン繊維に対する抗菌テスト結果 (大腸菌を使用)

サンプル	TiO ₂ 添加量 (wt%)	培養時間 (h)	抗菌性		
			生菌数 (cfu/ml)	静菌活性値*1)	殺菌活性値*2)
菌のみ	—	0	1.24 × 10 ⁵	—	—
レギュラーレーヨン	0.0		7.32 × 10 ⁹	—	—
酸化チタン添加レーヨン	1.0	18	8.80 × 10 ⁹	-0.08	-4.85
	2.5		5.52 × 10 ⁹	0.12	-4.65
	5.0		ND*3)	>7.96	>3.19
	7.5		ND	>7.96	>3.19
	10.0		ND	>7.96	>3.19
菌のみ	—	18	3.68 × 10 ⁹	—	—

* 1) 静菌活性値 = log Nb - log Nc.

* 2) 殺菌活性値 = log Na - log Nc.

Na : 培養直後の標準サンプルの生菌数

Nb : 18時間培養後の標準サンプルの生菌数

Nc : 18時間培養後の試験サンプルの生菌数

* 3) ND: 検出限界以下 (<80)

表 5. 酵素処理を行った酸化チタン2.5 wt%添加レーヨン繊維に対する抗菌テスト結果 (大腸菌を使用)

サンプル	酵素処理		培養時間 (h)	抗菌性		
	処理時間 (min.)	減量率 (%)		生菌数 (cfu/ml)	静菌活性値	殺菌活性値
菌のみ	—	—	0	1.24×10^5	—	—
酸化チタン 添加レーヨン	未処理		18	5.52×10^9	0.12	-4.65
	30	1.9	18	4.80×10^4	5.18	0.41
	60	4.2	18	ND* ¹⁾	>7.96	>3.19
	120	7.1	18	ND	>7.96	>3.19
	180	10.5	18	1.44×10^7	2.71	-2.06
レギュラーレーヨン	—	—	18	7.32×10^9	—	—
菌のみ	—	—	18	3.68×10^9	—	—

* 1) ND: 検出限界以下 (<80)

維の抗菌性を示す³¹⁾。酸化チタンの添加量が 5.0 wt% を超えると、急激に抗菌性が高まっていることがわかる³¹⁾。さらに、セルロース分解酵素であるセルラーゼを用いてレーヨン繊維の表面を適度に溶解させることによって、光触媒機能をより発現させることにも成功した。表 5 は、セルラーゼ減量処理によるレーヨン繊維の抗菌性の変化を示している³¹⁾。4.2%以上の減量処理を行うと、少ない酸化チタン添加量のレーヨン繊維の場合であっても抗菌性が非常に高くなることを見出した。これらの研究の結果、高い抗菌性やセルフクリーニング性を有するレーヨン繊維が得られている^{30)~32)}。

但し、繊維に染色をした場合には、染料が分解されてしまう危険もある³²⁾。そこで、様々な染料を用いて繊維を染色し、適する染料の検討も行った。その結果、反応染料を用いた方が直接染料を用いた場合よりも生じにくいことなどを明らかにした。このことは、反応染料中のアゾ基が比較的分解されにくいことに加えて、反応染料ではセルロース分子と染料分子が共有結合しているためと考えられた³³⁾。また、染色した場合においても、十分な光触媒機能を発現することも明らかにした³³⁾。

さらに、筆者の研究ではレーヨンだけでなくアクリル繊維にも展開し、ジアセテートをブレンドした上でアルカリ鹼化処理をすることにより、酸化チタンの機能をより発現させやすくなることを見出した³⁴⁾。図 3 に示すように、ジアセテートを添加したり、さらにアルカリ鹼化処理を行った酸化チタン添加アクリル繊維では、アンモニアガスに対する消臭性が高まっていることがわかる³⁴⁾。また、ポリエステル繊維に対しては、光触媒酸化チタンの前駆体であるペルオキシチタン酸溶液を高温高压下で繊維内部に含浸させ、繊維に光触媒機能を付与させる試みも行った。その結果、高压含浸処理を行うことによって、ポリエステル繊維に抗菌性や消臭性が付与されるこ

図 3. 異なる添加量の酸化チタンを添加したアクリル繊維における臭気残存率の時間変化 (アンモニアガスを使用)

(a) アクリル繊維, (b) ジアセテートを 30 wt% 配合した繊維, (c) さらにアルカリ鹼化処理を行った繊維

とを見出した³⁵⁾。

5. UV カット機能を有する繊維素材

南極上空ではフロンガスの放出に伴ってオゾンホールが発生し、今やオゾンホールの面積は南極大陸の約 2 倍

にまで拡大している。その結果、オゾンホールが発生に伴って短波長紫外線が地上に届く危険性が増し、人体への皮膚や眼球に対する影響が危惧されている。高緯度地域では、地上に降り注ぐ短波長紫外線の増加が問題になっている³⁶⁾。中緯度地域においても、十分な対策が必要であると考えられている。

短波長紫外線より身を守る手段として、UVカット加工された繊維がある。紫外線防御剤としては紫外線散乱剤と紫外線吸収剤があり、それらを単独あるいは組み合わせて配合することによってUVカット効果を発現している³⁶⁾。紫外線散乱剤として酸化チタンや酸化亜鉛などの微粒子が挙げられ、それらの微粒子が紫外線を物理的に散乱して遮断する。その粒径によって遮蔽効果のある波長領域が異なる。

一方、紫外線吸収剤とは、一般的には紫外線のエネルギーを吸収し、熱として放出する有機化合物を指す。紫外線吸収剤には、UV-Aを主に吸収するUV-A吸収剤と、UV-Bを主に吸収するUV-B吸収剤がある。UV-A吸収剤としてはジベンゾイルメタン誘導体、ベンゾフェノン誘導体があり、UV-B吸収剤としては桂皮酸誘導体、安息香酸誘導体(PABA)がある。各々の物質には特異的な遮蔽波長があり、紫外線散乱剤に比べて透明性にも優れている。さらにポリエステル繊維断面を異形化することによって、繊維のUVカット効果をより高めている³⁶⁾。

筆者の研究室において、紫外線のヒト皮膚に及ぼすダメージ評価用としての「コラーゲン人工皮膚」の研究を行っている。様々なヒト皮膚のモデルとして、異なるスキンタイプを想定したメラニン添加や異なる年齢層を想定した糖化架橋(老化)させたコラーゲン人工皮膚を作製した³⁷⁾。その模式図を図4に示す³⁷⁾。それらのコラー

ゲン人工皮膚に対してキセノンライトによって紫外線を照射し、紫外線によるコラーゲンに対する影響を調べた³⁷⁾。また、コラーゲン人工皮膚を用いることによって、UVカット繊維やUVカットフィルムなどのヒト皮膚に対する紫外線ダメージの抑制効果も調べている³⁸⁾。

実際に、著者自身が南極観測隊員として昭和基地に向き、南極にて屋外曝露実験も行った。図5は、当研究室で行っている南極・昭和基地におけるコラーゲン人工皮膚の曝露風景である。オゾンホール発生時の南極での短波長紫外線に対応した紫外線散乱剤や紫外線吸収剤を添加したUVカット繊維を試作し、南極にてその検証実験を行っている^{39)~41)}。

図6に、紫外線散乱剤として酸化亜鉛を添加したポリプロピレンフィルムでコラーゲン人工皮膚を覆って、屋外曝露した結果を示す⁴⁰⁾。その結果、オゾンホールが発生している時期(春季)の方が、オゾンホールが発生していない時期(春季)に比べて、コラーゲン分子鎖に大

図4. コラーゲン人工皮膚の模式図

(a) メラニンを添加したもの、(b) 糖化架橋したもの

昭和基地
(南緯 69 度 00 分 22 秒、東経 39 度 35 分 24 秒)

図5. 昭和基地におけるコラーゲン人工皮膚の曝露風景(左図)と昭和基地の位置(右図)
(著者の実験装置, 水平方向と垂直方向での屋外曝露)

図6. 酸化亜鉛を添加したポリプロピレンフィルムで覆って屋外曝露したコラーゲン人工皮膚より得た抽出液の分析結果

(昭和基地にて屋外曝露を実施)

(a) タンパク濃度, (b) 末端アミノ基濃度

大きくダメージを与えることが明確に現れている。それらの一連の研究によって、UVカット素材によるオゾンホール発生時の短波長紫外線に対するヒト皮膚への防御効果について詳細に報告した^{39)~41)}。

さらに、著者らは昭和基地にて南極の太陽光を光ファイバーに取り込みながらヒト皮膚細胞の培養を行い、短波長紫外線のヒト皮膚細胞への影響を調べた⁴²⁾。また、実際の生体組織による検証として、南極にて牛の皮膚組織の屋外曝露や⁴³⁾、牛の眼球の屋外曝露も行い⁴⁴⁾⁴⁵⁾、紫外線の生体組織への影響を調べている。これらの一連の研究によって、環境破壊による生物への影響を調べるとともに、環境保全の大切さを報告している^{39)~45)}。

参考文献

- 1) 中島照夫. 抗菌防臭・生菌並びに消臭加工繊維製品の開発動向と市場展望. におい・かおり環境学会誌. 2009, **40**, 306-325
- 2) 松田廉治郎. 抗菌製品を創る③ —抗菌剤の種類, 特徴とその動向 (3) 有機系抗菌剤—. 防菌防黴. 2008, **36**, 395-401
- 3) 内田真志. 抗菌製品を創る① —抗菌剤の種類, 特徴とその動向 (1) 無機抗菌剤—. 防菌防黴. 2008, **36**,

273-280

- 4) 木村由和, 高橋哲也, 木村照夫. 抗菌剤含有ポリプロピレンの熱履歴の影響. 成形加工. 2002, **14**, 828-833
- 5) Kimura, Y.; Takahashi, T.; Kimura, T. Antibacterial Activity and Biodegradable Properties of Biodegradable Polymers Containing Silver Based Antibacterial Agent. *Biocontrol Sci.* 2005, **10**, 37-43
- 6) 木村由和, 木村照夫, 高橋哲也. リサイクル性を考慮した水産資材用銅化合物含有繊維の開発. 繊維誌. 2003, **56**, T81-T88
- 7) 木村由和, 高橋哲也, 木村照夫. 銀イオン担持ゼオライトを添加したプラスチック製品の使用環境を考慮した抗菌特性. 家政誌. 2003, **54**, 537-544
- 8) 木村由和, 高橋哲也, 木村照夫. 銀ゼオライトを添加したエチレン・プロピレンランダム共重合体の表面性状と抗菌活性. 防菌防黴. 2003, **31**, 759-766
- 9) 高橋哲也, 木村由和, 木村照夫. 金属イオン担持ゼオライトによる洗濯液の殺菌効果. 家政誌. 2002, **53**, 917-925
- 10) 高橋哲也, 木村由和, 木村照夫. 金属イオン担持ゼオライトを用いて洗濯した布地の抗菌特性. 家政誌. 2002, **53**, 927-935
- 11) Takahashi, T.; Kimura, Y.; Kimura, T. Water Softening Effect and Detergent Action of Metal-ion-Supporting Zeolite. *J. Home Econ. Jpn.* 2004, **55**, 219-228
- 12) Takahashi, T.; Tsurunaga, Y.; Aso, Y.; Kondo, T. Sterilization of Spent Bathwater and Washed Fabrics by the Addition of Weakly Acidic Electrolyzed Water. *Sen'i Gakkaishi.* 2012, **68**, 149-155
- 13) Takahashi, T.; Tsurunaga, Y.; Aso, Y.; Kondo, T. The Use of Weakly Acidic Spent Bathwater Mixed with Electrolyzed Water for Laundry. *Sen'i Gakkaishi.* 2012, **68**, 156-163
- 14) 高橋哲也, 麻生祐司, 山本達之. 洗濯における電解水の洗浄効果. 繊維誌. 2007, **63**, 109-116
- 15) 嶋林三朗, 柏田良樹. 抗菌製品を創る② —抗菌剤の種類, 特徴とその動向 (2) 天然系抗菌剤—. 防菌防黴. 2008, **36**, 323-333
- 16) 井原望, 濱田信夫. 天然系抗菌・防カビ剤の利用の現状と将来. 生活衛生. 2010, **54**, 304-311
- 17) 高橋哲也, 近藤哲男, 笠井稚子, 横田博志, 国武哲則. 茶殻を有効利用した茶殻配合紙の作製. 繊維誌. 2007, **63**, 256-263
- 18) Takahashi, T.; Aso, Y.; Kasai, W.; Kondo, T. Improving the Antibacterial Activity in *Staphylococcus aureus* of Composite Sheets Containing Wasted Tea Leaves by Roasting. *J. Wood Sci.* 2010, **56**, 403-410
- 19) Takahashi, T.; Aso, Y.; Kasai, W.; Kondo, T. Effect of light irradiation on the antibacterial activity of compounded papers containing wasted tea leave. *J. Wood Sci.* 2010, **56**, 299-306

- 20) Takahashi, T.; Kasai, W.; Kondo, T. Effects of Ultraviolet Radiation on the Color of Compounded Papers Containing Wasted Tea Leaves. *Sen'i Gakkaishi*. 2010, **66**, 261-266
- 21) Takahashi, T.; Aso, Y.; Kasai, W.; Kondo, T. Synergetic Deodorant Effect and Antibacterial Activity of Composite Paper Containing Waste Tea Leaves. *J. Wood Sci.* 2011, **57**, 308-316
- 22) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男, 横田博志, 国武哲則. 粉碎した茶殻より作製した茶殻配合紙の構造と力学的性質. *織学誌*. 2008, **64**, 252-258
- 23) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男, 横田博志, 国武哲則. 抄紙法により作製された緑茶の茶殻配合紙の抗菌性. *織学誌*. 2008, **64**, 358-365
- 24) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男. バインダーの添加による繰り返し洗濯が可能な茶殻配合紙の創製. *織学誌*. 2009, **65**, 205-211
- 25) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男. 茶殻を有効利用した機能性「紙衣」材料の創製. *織学誌*. 2009, **65**, 197-204
- 26) Takahashi, T.; Tsurunaga, Y.; Werner F. Schmidt; Yoshino, K. Functional Evaluation of Horse Chestnut Seed and its Application in the Production of Compounded Paper for Effective Utilization of an Untapped Resource. *J. Wood Sci.* 2017, **63**, 484-495
- 27) Takahashi, T.; Kunitake, T.; Yokota, H.; Abe, S.; Yoshino, K. The Effects of the Traditional Hand-crumpling on the Performance of Manila Hemp Paper. *Text. Res. J.* 2014, **84**, 614-625
- 28) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972, **238**, 37-38
- 29) 矢嶋龍彦. 21世紀の科学戦略と光触媒技術. *表面技術*. 2001, **52**, 39-43
- 30) Takahashi, T.; Shoji, Y.; Inoue, O.; Miyamoto, Y.; Tokuda, K. Antibacterial Properties of Rayon Fibers Containing Titanium Oxide Photocatalyst. *Biocontrol Sci.* 2004, **9**, 51-60
- 31) Takahashi, T.; Tokuda, K.; Miyamoto, Y.; Sanbayashi, M. Improving Photocatalytic Properties of Rayon Fibers Containing a Titanium Dioxide Photocatalyst through Enzymatic Treatment. *Text. Res. J.* 2013, **83**, 1615-1624
- 32) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男. 光触媒酸化チタンを添加したレーヨン繊維の色素分解効果. *織学誌*. 2009, **65**, 167-175
- 33) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男. 染色した光触媒酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維の退色性. *織学誌*. 2009, **65**, 176-183
- 34) Takahashi, T.; Oowaki, M.; Onohara, Y.; Yanagi, Y. Deodorant Performance of Titanium Dioxide-added Acrylic/cellulose Diacetate Blended-fibers. *Text. Res. J.* 2013, **83**, 800-812
- 35) Takahashi, T.; Aso, Y.; Yoshino, K. Incorporation of Photocatalytic Function into Nonwoven Polyester Fabrics via Impregnation with Peroxo Titanic Acid Solution. *J. Mater. Sci.* 2013, **48**, 8199-8208
- 36) 高橋哲也. 近年の環境変化と紫外線遮蔽繊維. *織消誌*. 2007, **48**, 33-40
- 37) Takahashi, T.; Ogura, T.; Tanaka, K.; Hattori, S.; Yoshino, K. Use of Collagen Sheets Simulating Various Skin Types and Age Groups to Evaluate Human Skin Damage Caused by Ultraviolet Light. *J. Soc. Mater. Sci., Japan*. 2018, **67**, 746-753
- 38) 高橋哲也, 田中啓友, 服部俊治, 入江伸吉, 工藤栄, 伊村智, 神田啓史. コラーゲン人工皮膚を用いた紫外線カット素材の紫外線防御評価. *織学誌*. 2009, **65**, 344-350
- 39) 高橋哲也, 山本達之, 笠井稚子, 近藤哲男, 田中啓友, 服部俊治, 入江伸吉, 工藤栄, 伊村智, 神田啓史. 南極における紫外線カット素材のコラーゲン人工皮膚への防御効果. *織学誌*. 2009, **65**, 351-358
- 40) Takahashi, T.; Kondo, T.; Tanaka, K.; Hattori, S.; Irie, S.; Kudoh, S.; Imura, S.; Kanda, H. Using Collagen Artificial Skin to Estimate the Protection Effects of UV-cut Materials Against Sunlight under the Antarctic Ozone Hole. *Polym. Degrad. Stabil.* 2012, **97**, 1002-1009
- 41) Takahashi, T.; Kondo, T.; Tanaka, K.; Hattori, S.; Irie, S.; Kudoh, S.; Imura, S.; Kanda, H. Measurement of solar UV Radiation in Antarctica with Collagen Sheets. *Photoch. Photobio. Sci.* 2012, **11**, 1193-1200
- 42) Yamamoto, T.; Akiyoshi, H.; Yoshikiyo, K.; Takahashi, T.; Tanabe, Y.; Kudoh, S.; Imura, S.; Yamamoto, N. A Spectroscopic Study on the Effect of Ultra-violet Solar Radiation at Antarctica on the Human Skin Fibroblast Cells. *Geosci. Frontiers*. 2013, **4**, 647-653
- 43) Takahashi, T.; Ogura, T.; Tanaka, K.; Hattori, S.; Kudoh, S.; Imura, S. Exposure of bovine dermal tissue to ultraviolet light under the Antarctic ozone hole. *Polar Sci.* 2016, **10**, 511-518
- 44) Yamamoto, T.; Yoshikiyo, K.; Min, Y.-K.; Hamaguchi, H.; Imura, S.; Kudoh, S.; Takahashi, T.; Yamamoto, N. A Near Infrared Raman Spectroscopic Study on the Bovine Lens Applied to the solar Radiation in Antarctica. *J. Mol. Struct.* 2010, **968**, 115-119
- 45) Yamamoto, T.; Murakami, N.; Yoshikiyo, K.; Takahashi, T.; Yamamoto, N. A Raman Scattering and FT-IR Spectroscopic Study on the Effect of the Solar Radiation in Antarctica on Bovine Cornea. *J. Mol. Struct.* 2010, **963**, 183-187