

研究の動向

消臭繊維による悪臭除去

お茶の水女子大学 雨宮 敏子

1. はじめに

においの問題は、悪臭防止法制定前後の1960～1970年代における農工業由来の公害問題から、高齢社会の到来と共に医療福祉施設や家庭における介護環境の問題にシフトし、介護者・被介護者双方のQOLに関わる問題として注目が高まってきた¹⁾。さらに快適性への要求が高度化するとともに、通常的生活臭のレベルでも不快を感じる人が増加し、健康・清潔志向の高まりやスポーツ人口の増加による一般の衣料品やスポーツウエアに対する抗菌および消臭対策や、昨今の自然災害後の避難所生活におけるにおいの問題など、個々の生活においてより身近な環境問題となっている。

消臭関連製品は、消臭・無臭ブームと芳香ブームを繰り返す中で研究および商品開発が進められ、現在、多種多様な消臭関連製品が市場に出回っている。消臭剤をゲルに固定したもの、濾紙に吸い上げて徐放するもの、発生源に直接噴射するスプレータイプ、活性炭のような微多孔構造をもつタイプなどが多くみられる。一方、消臭機能を付与する担体として繊維を用いることは、繊維のもつ表面積の大きさと柔軟さ、繰り返しの利用が可能であることなどから、衣服に限らず用途が広い利点がある。1980年代後半より、白井^{2)~4)}は生体内酵素機能を模した金属フタロシアニン誘導体を高分子材料に担持することにより、一種の有機触媒として酵素類似の反応機構で連続的に悪臭物質を除去するバイオミメティック消臭法を提唱し、“消臭繊維”という呼称が世に広まった。金属フタロシアニンによるチオール酸化触媒能をもつレーヨン繊維⁵⁾が開発されて以降、銅(II)-絹フィブロイン錯体繊維によるアンモニア吸着⁶⁾、二酸化チタンを用いた光触

媒型の消臭繊維⁷⁾に関する研究などが続いた。近年では環境配慮の観点から、廃羊毛の酸化やサクシニル化⁸⁾、天然染色や羽毛の利用による消臭性⁹⁾¹⁰⁾、CNFやCNC塗布消臭布の研究¹¹⁾などが行われている。繊維化学メーカー各社も数多くの製品を上市している¹²⁾が、その多くは化学繊維を使用し、消臭剤を繊維内に練りこんだものや繊維表面に微粒子状に担持させたもの、また、悪臭物質としては酸塩基中和で比較的容易に消臭可能なアンモニアや酢酸を対象としたものが多い。

消臭関連の研究開発についてはその消臭効果が優先され、消臭機構や機能の化学的根拠に対する研究は後手に回ってきた感がある。一因として、においに関する文化の相違があり、消臭に関する研究が行われている国や地域が比較的限られていることが挙げられる。においや嗅覚の仕組みが解明されたのは近年であり¹³⁾、さらに、対象となる系が非常に複雑であることや嗅覚の個人差の大きさも研究を困難にする要因である。

本稿では、筆者らの研究室で研究してきた媒染染色布の消臭特性を中心に、現在進めている関連研究、他分野の研究との関連性について紹介することとする。

2. においについて

においを有する物質は分子量が300程度までの揮発性低分子化合物であり、約40万種類存在する。その中で一般的に不快とされる「悪臭」物質は約1万種類にのぼり、類似したものを纏めても300～400種類存在するといわれている¹⁴⁾¹⁵⁾。においには嗜好性や感度に個人差がある他、長時間曝露による嗅覚疲労が生じる特徴がある。また、嗅覚に限らずヒトの感覚強度は、刺激強度の対数に比例するというウェーバー・フェヒナーの法則や、べき乗に比例するというスティーヴンスの法則に従うともいわれ、単純ではない。においと化学構造の関係としては、炭化水素類の場合、低級なものはほぼ無臭で、高級になるにつれてにおいは増強し、C₈～C₁₅の間で最強となり、それ以上に高級になると不揮発性となるため弱くなる。一般に、鎖状化合物は環状化合物より強く、不飽和度を増

Toshiko AMEMIYA

お茶の水女子大学基幹研究院自然科学系・助教

(生活科学部人間・環境科学科/大学院生活工学共同専攻)

〔著者紹介〕(略歴)お茶の水女子大学家政学部被服学科卒、同大学院被服学専攻修了。非常勤講師等を経て、人間文化創成科学研究科ライフサイエンス研究科博士後期課程修了。博士(生活科学)。2015年より同大理系女性教育開発共同機構、2020年より現職。

〔専門分野〕被服材料学、生活機能性材料

すに従い強まる傾向にある。また、においの質は官能基や分子の立体構造の影響が大きく¹⁶⁾、においに対する不快感には嗅覚閾値の影響も大きい。例えば、生活空間でよくみられる悪臭物質の中で、アンモニアの嗅覚閾値は1.5 ppmと悪臭とされる物質の中では比較的高いが、酢酸は 6.0×10^{-3} ppm、エタンチオールは 8.7×10^{-6} などとオーダーのレベルで異なる¹⁷⁾。

筆者が悪臭モデル物質として主に扱っているチオール類は都市ガスの付臭に用いられるほど低閾値であり、エタンチオール単一臭としては、ニラやタマネギ臭もしくは腐ったキャベツ様のにおいを呈すると表される。エタンチオールが酸化し二量化するとジエチルジスルフィドを生成する(式(1))。嗅覚閾値は 9.2×10^{-4} ppmと高くなり、においの質としても不快感が少なくなるため、悪臭物質の除去ないし消臭とみなせる。



3. 悪臭の除去方法

悪臭の除去方法として、i) 強いにおいで悪臭を感じなくさせる感覚的消臭(マスクング)、ii) 微細な多孔に悪臭物質を取り込む物理的消臭(吸着)、iii a) 対イオン結合による酸塩基中和や iii b) 悪臭物質の酸化により無臭または閾値の高い物質にする化学的消臭(分解)などが挙げられる。

筆者らは、悪臭物質を連続的に除去可能な化学的消臭の中で、研究例や対象製品が少ない酸化分解型の消臭機構について追究してきた。式(1)の反応が起こり得る酸化還元電位を取り、かつ、チオールのジスルフィドへの反応に有利な銅の酸化触媒作用による循環型の除去機構について、Fig.1に示す¹⁸⁾。

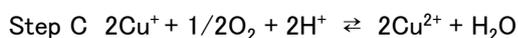
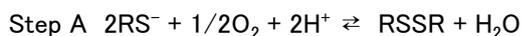
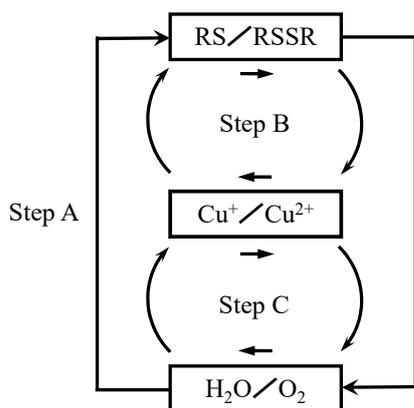


Fig.1 Presumed mechanism of thiol removal by oxidative reaction of copper¹⁸⁾.

4. 消臭性の評価

一般社団法人繊維評価技術協議会によるSEKマークの消臭加工繊維製品認証基準では、機器分析法と官能検査による評価が行われる。汗臭や排泄臭、加齢臭等の6つのカテゴリーごとに試験対象となるガスの種類が分けられており、その種類により、検知管法かガスクロマトグラフ(GC)法のいずれかの機器分析法と測定条件が指定されている。臭気成分ごとに定められた初期濃度に対する2時間後の濃度減少率を用いて判定される。嗅覚閾値を認証基準としているわけではない。

一方で近年、においの質や強度を数値化するにおい識別装置やにおいセンサを用いた研究や、臭気成分を特定し、検出した揮発性成分でにおいに寄与している成分をヒトの感覚で確認できるシステムであるにおい嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を用いて評価を行う研究が数多くみられるようになり、においの評価が多様化している。

5. 媒染染色した綿布のチオール除去機構

ここからは筆者らの研究室での研究例について紹介する。

(1) 遷移金属の繊維への担持 —古から現代へ—

エタンチオールの除去を目指すにあたり、遷移金属の酸化作用を利用することとした。ここで、金属塩をどのように繊維に担持させるかが問題となる。例えば、硫酸銅(II)五水和物などの銅塩水溶液に綿ブロードまたは羊毛モスリンを浸漬して加熱処理すると、繊維高分子にカルボキシ基を豊富に有する羊毛布に比して、セルロース分子末端のみに担持サイトをもつ綿布にはごくわずかに約 $4\text{--}5 \mu\text{mol g}^{-1}$ しか担持されない。しかし、日常の衣服への応用を想定した場合、天然繊維の中でも綿製の消臭布を調製することは有用性が高いため、綿布に担持させる銅量を制御する方法として着目したのが媒染染色である。

媒染染色とは古来、色素の固着性向上や色相変化を目的として草木染などの天然染色において経験的に行われてきた、金属処理を伴う一般的な染色手法である。媒染により染料が金属イオンとの相互作用で不溶化し、繊維上に固定される。その歴史は古く、延喜式の縫殿寮・雑染用度条(927年)には既に、灰汁などを天然の媒染剤として染色する方法が、当時の染色マニュアルの如く詳細に記されている。灰はアルミ媒染剤、土や泥は鉄媒染剤に相当する。なお、当時は媒染という用語は用いられず、初出は明治時代以降、合成染料が日本に広まるようになってからと言われている。

媒染は、染色に対するタイミングにより、先媒染、後媒染、同時媒染などがある。本研究では主として、染色後に金属塩で処理する後媒染により媒染染色布を調製している。天然繊維を用い、古来の媒染染色の手法を、消臭機能の付与という現代の機能性繊維の設計に応用した点が、本研究の特徴の1つといえる。

(2) 調製例^{19)~21)}

消臭布の調製例を示す。綿ブロードを、直接染料 C. I. Direct red 28 と助剤を用いて染色した。その後、硫酸銅 (II) 五水和物水溶液で媒染染色した。染着量はピリジン水溶液を用いた脱着法、金属量は硝酸と硫酸の混酸で試料布を溶解し原子吸光法で決定した。比較のために行った羊毛モスリンに対しても、同様の操作を行った。その結果、綿布は染色後に銅処理を行う後媒染により、染料染着量の増加と共に含銅量が増加した。一方、イオン性官能基の豊富な羊毛布は、未染色の白布への銅処理により綿のそれより10倍を超える約 $50 \mu\text{mol g}^{-1}$ の含銅量を示し (対繊維質量において媒染浴濃度 2% の場合)、後媒染による増分はごくわずかであった。このことから、媒染染色布に担持された銅には主に繊維高分子のカルボキシ基にイオニックに結合した銅と、染着した染料に配位した銅との2種類が存在し、綿は後者、羊毛は前者のタイプが量的に優位であることがわかった。すなわちここで用いた染料は、色としての役割ではなく、むしろ酸化分解能をもつ銅を繊維に担持させるためのツールであるといえる。

(3) チオールに対する消臭実験

調製した試料布のエタンチオールに対する除去性は、気体検知管法および硫黄に対して高感度な炎光光度検出器を備えたガスクロマトグラフ (FPD-GC) 法を併用している。以下に概要を述べるが、詳細は既報^{19)~21)} を参照されたい。

気体検知管法：試料布を入れ脱気したテドラーバッグに、予め別のテドラーバッグに調製した所定濃度の悪臭物質を含む空気を導入し、測定開始点とした。以後経時的に、テドラーバッグ内の気相における残存濃度を、測定する悪臭物質に対応した気体検知管を用いて測定した。

FPD-GC 法：基本的に気体検知管法と同様に準備した。サンプリングはガスタイトシリンジで採取し、FPD-GC に注入した。純物質のリテンションタイムとの比較から、チオールとジスルフィドのピークを同定した。簡便だがチオール濃度のみを追う検知管法に対し、本法では、チオールだけでなく酸化生成物であるジスルフィドの量も測定できる。加えて、布への吸着量を初

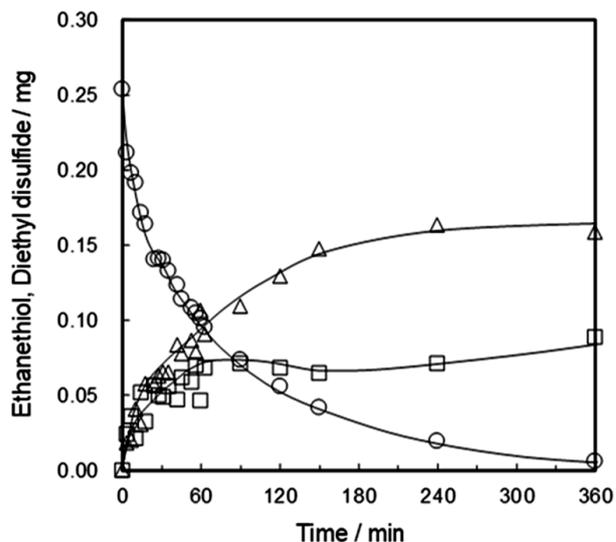


Fig.2 Deodorization by post-mordant dyed cotton fabric¹⁹⁾. (○) Ethanethiol in gas phase, (△) Diethyl disulfide in gas phase, (□) Amount adsorbed.

期チオール量から測定時刻におけるチオール量とジスルフィド量との差し引きから見積もった。

(4) 除去挙動

気体検知管法による消臭実験の結果、先に述べた2種類の担持形態の銅はいずれもチオール除去能を有した。本測定法では詳しい機構を知ることはできないが、銅 1 mol あたりの見かけの除去能として比較すると、綿布のカルボキシ基に担持した銅が高い除去能をもつことがわかった。Fig.2 に FPD-GC 法による結果の一例を示す。チオールの減少に従い、ジスルフィドが生成されていることから、銅の酸化作用によるチオール除去が行われていることがわかった。布への吸着による除去も見られた。ここでは布への吸着物がチオールかジスルフィドかを分離することはできないが、これまでの種々の検討から、チオールとして布上にとどまっている割合がジスルフィドより多いものと推察している¹⁹⁾。羊毛についての結果の詳細は割愛するが、媒染染色綿布の場合は測定初期からジスルフィドの生成が始まる一方、羊毛布ではジスルフィドがやや遅延して検出される特徴があり、染着量や含銅量が同程度でも繊維素材により異なる除去挙動をもつことがわかっている²¹⁾。

なお、同様の調製条件で調製した銅媒染染色綿布について、黄色ブドウ球菌や MRSA に対する抗菌性も認められている²²⁾。

(5) 除去速度の解析

1) 反応全体の除去速度

消臭実験結果について、横軸に時間、縦軸にチオール

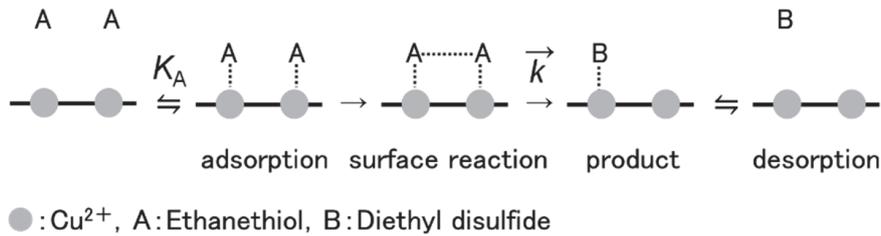
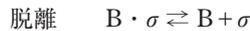
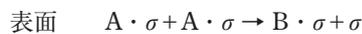


Fig.3 Langmuir-Hinshelwood model¹⁸⁾.

残存濃度の常用対数をとると、途中で折れ曲がりを生じ、異なる傾きをもつ2つの直線が得られた²¹⁾。綿の場合は、初期が速く以後遅くなる挙動を示した。担持形態の異なる銅が2種類存在することに起因するためと考えられ、初期は2種類の銅が、その後は染料が配位した銅が機能していると推察された。

2) 反応初期の除去速度

測定初期のチオール除去挙動に注目し、本研究で取り扱う系を典型的な不均一系触媒反応モデルである Langmuir-Hinshelwood (L-H) 機構に対応させ、反応初期における解析を行った²⁰⁾²³⁾。L-H 機構は、気相中の2分子が触媒表面上の隣接する2つの活性点に吸着して反応し、1分子の生成物を与えることを仮定しており、気相中の2分子の種類が同じ場合、次の一連の式で表される(2A → B)。なお、 σ は活性点である。(Fig.3)



ここで、 P_{A0} : $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ の初期濃度、 r_0 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{SSC}_2\text{H}_5$ の初期生成速度、 \bar{k} : $\text{C}_2\text{H}_5\text{SSC}_2\text{H}_5$ の生成速度定数、 K_A : 吸着平衡定数とすると、次式(2)で表される。

$$P_{A0} r_0^{-1/2} = \bar{k}^{-1/2} P_{A0} + K_A^{-1} \bar{k}^{-1/2} \quad (2)$$

エタンチオール消臭曲線の時刻0 minにおける接線の傾きから求めた初期エタンチオール減少速度の1/2を r_0 として上式のプロットを行った。これまで調製した種々の直接染料を用いたすべての試料布について直線関係を得られ、L-H型の速度式が適合した。本解析では測定初期の挙動の観察にとどまるが、 \bar{k} や K_A などの各種パラメータを用いた検討ができる点で有用である。

今後、反応全体を通して説明可能なモデルを検討、構築したいと考えている。

3) 湿度条件と除去速度

測定系の湿度がエタンチオール除去性に与える影響を調べた(Fig.4)。その結果、系の相対湿度が高いほど除去性が高まることが明らかとなり、布に担持した銅の酸化分解作用を利用したエタンチオール除去において、銅周辺の水が反応特性に大きく寄与することが示唆された²⁴⁾。衣服としての着用を想定すると、通常ヒトが快適

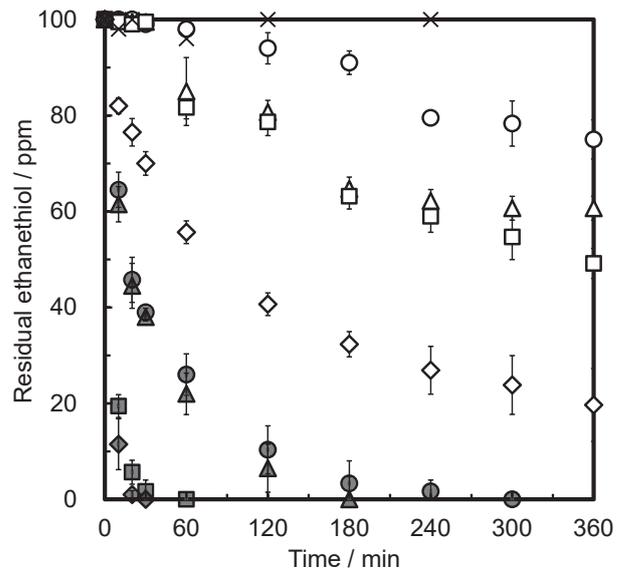


Fig.4 Deodorization by post-mordant dyed cotton fabrics at various humidity conditions²⁴⁾.

(○) 0, (△) 10, (□) 20, (◇) 30, (●) 40, (▲) 55, (■) 75, (◆) 100% RH, (×) H_2O 1 mL / 2 L

と感じる衣服内湿度範囲は40–60% RHである²⁵⁾ことや、住分野において壁紙やカーペットなどの繊維製品への応用を考えた場合、建築物衛生管理法における空気環境の管理基準は40–70% RHと定められている²⁶⁾ことから、40–50% RH以上で高い除去効果を得たことは、実際に際し好ましい結果である。

(6) 現在進めている研究

上記に示した研究をもとに進めている関連研究の一部を紹介する。

複合臭に対する消臭機構：

通常、日常生活において問題となるのは複合臭であり、構成成分による独立・付加・相乗・相殺効果を生じて系が複雑になる²⁷⁾ため、複合臭の消臭機構に関する定量的な研究は少ない。先の媒染染色布を用い、主に酸塩基中和による除去機構をもつアンモニアや酢酸をエタンチオールと混合して消臭実験を行ったところ、アンモニアや酢酸については単一の場合と除去性は等しかったが、

チオールについては、アンモニアの共存により除去性が向上する条件があることを見出した²⁸⁾。

環境に配慮した消臭繊維の調製：

SDGs が掲げられる以前から染色加工における環境負荷が問題となる中、アゾ染料に対する規制が厳しくなった。衣服として人体に直接接触することを想定し、量的には人体に健康被害の出ない使用量であるとしても、染料や金属の使用を懸念される場合がある。そこで、まず染料または銅の一方のみを使用する方法を探っている。例えば、羊毛をカチオン染料で染色し、悪臭物質の染料への吸着による除去を行う方法²⁹⁾ や、多価カルボン酸等での処理により綿にカルボキシ基を導入後、銅塩処理を行う方法³⁰⁾ などである。前者については、酸化型消臭の媒染染色布との併用による効果的な除去が、後者は、エタンチオールの酸化による除去のみならず、酸性基の増量によるアンモニア除去能も増大するという副次的効果を得た。また、染色加工の分野では、水の使用量や染色廃水の問題に対して、マイクロ波や超臨界二酸化炭素を用いた超低浴比または水不使用の染色法の研究³¹⁾³²⁾ や、酵素を用いた廃水の脱色に関する研究³³⁾ などが精力的に行われている。本研究において水の問題には未着手である点は、今後の課題の一つである。

消臭効果の可視化：

消臭効果を使用者が視覚的に確認できるならば、付加価値に繋がると考えている。媒染染色布による消臭により布色に変化する調製方法の開発を目指している。一部の染料と悪臭物質の組合せにおいて良好な結果を得たが、さらなる検討が必要である。また、エタンチオールの酸化除去に伴う布上の銅の2価から1価への還元の見視化も試み³⁴⁾、一定の成果は得たものの、精度や定量的な面で課題を残している。

6. 他分野の研究との関わり

消臭あるいは消臭繊維という括りで研究例を探すと未だ数多いとは言えないが、繊維には直接関係がなくとも、におい分析やにおいを利用した研究、銅イオンの機能性やチオールの酸化を扱った研究などと親和性が高く、研究のヒントとなっている。

例えば、食分野においては、おいしさと香りに関する官能評価や、食物の香気成分や香料の分析技術や研究が進んでいる。その他、銅イオンの挙動に関して、ワインの製造工程で見られる、銅(II)による硫化水素やチオールなどの硫化物臭の除去機構についての研究³⁵⁾ や、銅製のボウルで卵白を泡立てると銅がタンパク質内のSS結合の形成を妨げる結果、泡立ちの安定性が向上するという事例³⁶⁾ などは、一見分野は異なるが、関係する部分が多く興味深い。住分野においては、消臭繊維の衣服以外

の利用として、様々なインテリア関連繊維製品や住材料への展開が期待でき、特に病院や介護福祉環境、ペット関連の需要が見込まれる。銅の抗菌効果に着目し、ドアノブや手すりに銅製品や銅を含む屋内コーティング剤を採用した病院等の施設もあり、においの種類にもよるが消臭性も期待できる。その他、銅への吸着を利用した染色廃液からの染料回収といった廃水処理に関する研究³⁷⁾ や、においに関するセンサの開発や性能向上に伴い、近年では体臭となる皮膚ガス情報を利用してヒトの健康状態を把握したり³⁸⁾、高齢者宅の常在臭をモニタリングして遠隔的に生活機能低下の有無を把握するといった研究も進展しており、関連研究の急速な広がりを感じる。

7. おわりに

本項では筆者の扱う消臭繊維を中心に述べてきた。五感の中で最も研究が遅れているといわれる嗅覚に関連する研究が、ようやく盛んになりつつある。介護現場等での不快臭によるQOLの低下が問題となっていることに加え、昨今ではCovid19感染者の罹患症状や後遺症の一つとして嗅覚異常・喪失がみられ、求めないにおいによる不快だけでなく、求めるにおいがしないこともQOLの低下を招くことが注目されている。においに関連する幅広い分野の中で、今後も用途に合う高機能な繊維の設計指針を得るためにより詳細に追究し、ヒトの快適な生活への一助となるよう努めたいと考えている。

謝 辞

本稿に記載の研究成果の一部は、JSPS 科研費 JP16K00779および19K14030の助成を受けたものである。

文 献

- 1) 水谷千代美. 介護現場の不快臭とその対策. 家政誌. 2019, Vol. 70, No. 8, 562-566.
- 2) 白井汪芳. おいをけす繊維. 織学誌. 1985, Vol. 41, No. 8, 267-274.
- 3) 白井汪芳. 酵素の機能に学ぶ消臭繊維の開発. 日化. 1994, Vol. 1994, No. 1, 1-11.
- 4) Kimura, M.; Nishigaki, T.; Koyama, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H. Functional metallomacrocycles and their polymers. Part 31. Autoxidation of thiol by temperature-sensitive polymer catalyst containing cobalt (II) phthalocyanine complex. *Reactive Polymers*. 1994, Vol. 23, No. 2-3, 195-200.
- 5) Shirai, H.; Tsuiki, H.; Masuda, E.; Koyama, T.; Hanabusa, K.; Kobayashi, N. Functional metallomacrocycles and their polymers. 25., Kinetics and mechanism of the biomimetic oxidation of thiol by oxygen catalyzed by homogeneous (polycarboxyphthalocyaninato) metals. *The Journal of*

- Physical Chemistry*. 1991, Vol. 95, No. 1, 417-423.
- 6) Chen, W. X.; Lu, S. F.; Yao, Y. Y.; Pan, Y.; Shen, Z. Q. Copper (II)-silk fibroin complex fibers as air-purifying materials for removing ammonia. *Textile Research Journal*. 2005, Vol. 75, No. 4, 326-330.
 - 7) Takahashi, T.; Oowaki, M.; Onohara, Y.; Yanagi, Y. Deodorant performance of titanium dioxide-added acrylic/cellulose diacetate blended fibers. *Textile Research Journal*. 2013, Vol. 83, No. 8, 800-812.
 - 8) 小原奈津子. 羊毛の酸化およびサクシニル化による消臭機能の付与. *織学誌*. 2011, Vol. 67, No. 6, 132-137.
 - 9) 小林泰子, 小島麻希甫, 牟田緑. 草木染めを利用した消臭機能布に関する研究. 東京家政大学生活科学研究 所研究報告. 2014, Vol. 37, 89-93.
 - 10) 稲垣サナエ, 牛腸ヒロミ, 小林泰子, 小見山二郎. 精練, 銅塩処理または重ね媒染したタンパク質繊維によるアンモニア, 酢酸, エタンチオール消臭. *家政誌*, 2017, Vol. 68, No. 10, 517-525.
 - 11) 飯塚茜吏, 小林珠美, 白井菜月, 濱田仁美, 武部樹, 荒木潤, 雨宮敏子. TEMPO 酸化セルロースナノクリスタル加工布の消臭性能. 2021年繊維学会年次大会予稿集. 2021, Vol. 76, No. 1, 1PA222.
 - 12) 日本化学繊維協会. “活躍する化学繊維”. https://www.jcfa.gr.jp/about_kasen/katsuyaku/17.html (閲 覧 2022.3.15).
 - 13) Buck, L.; Axel, R. A novel multigene family may encode odorant receptors: A molecular basis for odor recognition. *Cell*. 1991, Vol. 65, 175-187.
 - 14) 高木貞敬, 渋谷達明. 匂いの科学. 朝倉書店, 1991.
 - 15) 古賀良彦他35名. 嗅覚と匂い・香りの産業利用最前線. NTS, 2013.
 - 16) 長谷川登志夫, 藤原隆司, 藏屋英介編著. 実践 ニオイ解析・分析技術. NTS, 2019.
 - 17) 永田好男, 竹内教文. 三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果. 日本環境衛生センター所報. 1990, No. 17, 77-89.
 - 18) 雨宮敏子. 媒染染色した繊維材料による悪臭物質の除去. *科学と工業*. 2019, Vol. 93, No. 2, 43-49.
 - 19) 雨宮敏子, 仲西正. 媒染染色した綿布と羊毛布のエタンチオール消臭挙動. *織消誌*. 2013, Vol. 54, No. 12, 1064-1065.
 - 20) 雨宮敏子, 仲西正. 媒染染色した綿布と羊毛布のエタンチオール消臭速度. *織学誌*. 2014, Vol. 70, No. 7, 145-151.
 - 21) Amemiya, T.; Nakanishi, T. Deodorization for ethanethiol by cotton and wool fabrics mordant dyed with congo red and copper (II) sulfate. *Textile Research Journal*. 2018, Vol. 88, No. 9, 1056-1064.
 - 22) Kobayashi, Y.; Kosaka, K.; Nakanishi, T. Deodorizing and antibacterial abilities of knitted cotton fabrics mordant dyed with reactive dyes and copper (II) sulfate. *Textile Research Journal*. 2010, Vol. 80, No. 3, 271-278.
 - 23) 葛西路子, 仲西正, 小林泰子. 直接染料と銅塩で媒染した綿布のエタンチオール消臭速度. *織学誌*, 2008, Vol. 64, No. 11, 340-343.
 - 24) 雨宮敏子. 銅媒染染色布によるエタンチオール除去に対する湿度の影響. におい・かおり環境学会誌. 2018, Vol. 49, No. 6, 375-378.
 - 25) 原田隆司, 土田和義. 衣服の快適性と衣服内気候—衣服内の水分/熱移動現象のとらえ方—. *織学誌*. 1990, Vol. 46, No. 3, 97-101.
 - 26) 厚生労働省. “建築物環境衛生管理基準について”. <http://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/seikatsu-eisei10/> (閲 覧 2022.3.15).
 - 27) 西田耕之助, 山川正信. 混合臭気の強度, 不快度および臭気質の変化. *環境技術*. 1983, Vol. 12, No. 10, 635-640.
 - 28) 雨宮敏子, 仲西正. アンモニアとエタンチオールからなる複合臭成分の媒染染色布による除去. *Journal of Fiber Science and Technology*. 2016, Vol. 72, No. 1, 40-43.
 - 29) 雨宮敏子. 異なるチオール除去機構をもつ繊維の併用による消臭速度への影響. 日本繊維製品消費科学会2021年 年次大会研究発表要旨. 2021, 102.
 - 30) 雨宮敏子. クエン酸塩処理綿布の銅媒染における pH がチオール除去に与える影響. 日本家政学会第71回大会 研究発表要旨集. 2019, 64.
 - 31) 藤本明弘, 山口和歌奈, 雨宮敏子, 森田みゆき. 染色教材利用を目的とした家庭用電子レンジを用いた分散染料によるポリエステル染色. *東京学芸大学紀要 総合教育科学系*. 2021, Vol. 72, 365-373.
 - 32) 廣垣和正. 超臨界流体染色の特徴と最近の動向. *織機誌*. 2021, Vol. 74, No. 3, 138-142.
 - 33) 長嶋直子, 石川貴章, 高岸徹. ラッカーゼによる色素の漂白作用. *織学誌*. 2013, Vol. 69, No. 10, 183-187.
 - 34) 雨宮敏子. 含銅消臭綿布における銅の価数変化の可視化. 2021年繊維学会年次大会予稿集. 2021, Vol. 76, No. 1, 1PA121.
 - 35) Kreitman, Y. G.; Danilewicz, C. J.; Jeffery, W. D.; Ryan, J. E. Reaction mechanisms of metals with hydrogen sulfide and thiols in model wine. Part 1: Copper-catalyzed oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2016, Vol. 64, No. 20, 4095-4104.
 - 36) McGee Harold 著, 香西みどり監訳. マギー キッチンサイエンス—食材から食卓まで. 共立出版, 2008.
 - 37) Salaimi, F.; Rahimi, H.; Karami, C. Removal of methylene blue from water solution by modified nano-goethite by Cu. *Desalination and Water Treatment*. 2019, Vol. 137, 334-344.
 - 38) 関根嘉香, 笈川大介. 皮膚ガス情報をヘルスケアに活用する. *クリーンテクノロジー*. 2018, Vol. 28, No. 10, 20-23.