



Title	抗菌防臭加工の基礎知識と新しい試験方法の紹介
Author(s)	中島, 照夫
Citation	makoto. 1989, 67, p. 2-13
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/85976
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

抗菌防臭加工の基礎知識と新しい試験方法の紹介

近畿大学豊岡短期大学

助教授 中 島 照 夫

1. はじめに

近年、各企業は健康的な生活環境作りの要請に応じて、繊維製品に付着繁殖して悪影響を及ぼす微生物の増殖を抑制するための衛生加工を取り上げ、抗菌防臭加工製品として展開している。これが現在では、三度脚光を浴び消費者のニーズが高まっている^{1,2,3)}。

しかし、最近市販されている抗菌防臭加工製品は、抗菌剤が水などに対して除々に溶けだす溶出タイプと樹脂を媒介として抗菌剤を繊維に化学結合させた非溶出タイプの2つのグループに大別することが出来る⁴⁾。後者のタイプに属するはっ水性の市販抗菌防臭加工製品（以下市販製品と略して記す）は、従来の抗菌力試験法では抗菌力の評価が行えないという問題がある。したがって本稿では抗菌防臭加工の基礎知識を紹介して読者に理解を深めていただくと共に、いずれの市販製品に対しても抗菌力が行える新しい抗菌力評価法の提案を行い、これからの市販製品の益々の発展に期待したい。

2. 微生物の作用によって起る繊維製品の障害

1) 微生物による繊維の劣化

繊維製品は微生物の作用を受けると外観になんらかの変化をきたし、汚染及び物理的性質が低下して生物劣化が生じ、品質が低下する。これに関与している微生物は生活環境周辺などにおいて普遍的に生存しているが、その種類はある程度限定されている。汚染や劣化の程度は、繊維素材、加工材料、菌類の発芽や増殖因子（温湿度、pH、栄養源、酸素など）によって異なる⁵⁾。表1に繊維製品を汚染及び劣化させる主要な微生物を

示す^{5,6,7,8,9)}。

微生物の繁殖時間と引っ張り強度の関係は、感染を受けた繊維製品と付着した微生物の成長カーブとに比例している¹⁰⁾。微生物による人工汚染布の損傷度は、シミ、微生物、繊維の3要素とこれらを構成する因子によって左右され、液状卵>果汁>醤油>ソース>紅茶の順に大きい⁵⁾。市販製品に汚染物質を付けた人工汚染布の抗菌力は、牛乳>味噌汁>ジュース>日本酒>醤油>ソースの順に低下し、図1のように洗濯を行っても汚れが取れにくくて、付着性の高い汚れほど抗菌力の低下が顕著である¹¹⁾。このように汚れた繊維製品では、未加製品は勿論のこと加工製品においても微生物が繁殖しやすい条件になっている。そしてその増殖は蛋白質や糖類によ

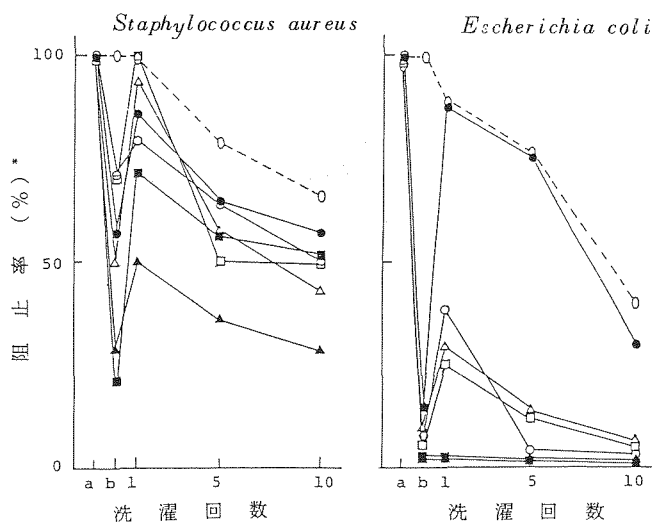


図1 2,4,4'-Trichloro-2'-hydroxy diphenyl etherで処理した市販製品に対して生活環境から付着する汚れをつけた場合の抗菌力に及ぼす洗濯回数の影響¹¹⁾

○：日本酒、●：ソース、△：醤油、▲：牛乳、□：ジュース、■：味噌汁、0：蒸留水。

a：汚れが付着していない試料、b：汚れを付けた試料。

*： $\frac{\text{汚れを付けて洗濯をした後の阻止帯の大きさ}}{\text{汚れを付けず、洗濯をしていない試料の阻止帯の大きさ}} \times 100$

表1 繊維製品を汚染および劣化させる主要な微生物^{5,6,7,8,9)}

微生物名		繊維の種類		微生物名		繊維の種類	
細菌類	<i>Actinomyces</i> sp.	綿		<i>Acremonium</i> sp.	綿	毛	合成繊維
	<i>Alcaligenes booheri</i>		毛	<i>Aluternaria alternata</i>	綿	毛	合成繊維
	<i>Bacillus agri</i>		毛	<i>Aspergillus flavus</i>		大麻	ビニロン
	<i>B. aurantius</i>		毛	<i>A. fumigatus</i>	綿	大麻	アクリル
	<i>B. cereus</i>		毛	<i>A. niger</i>	大麻	毛	
	<i>B. corchorus</i>	黄麻	絹	<i>A. ustus</i>	綿	黄麻	毛
	<i>B. megatherium</i>		毛	<i>A. terreus</i>	綿	麻	
	<i>B. mesentericus</i>		毛	<i>A. varianus</i>		毛	
	<i>B. mycoides</i>	綿	毛	<i>A. versicolor</i>		毛	
	<i>B. robustus</i>		絹	<i>Chaetomium globosum</i>	綿	毛	合成繊維
	<i>B. subtilis</i>		毛	<i>Ch. funicolum</i>	綿		
	<i>Blennoria</i> sp.		ナイロン	<i>Ch. indium</i>		黄麻	
	<i>Botryodiplodia</i> sp.		ナイロン	<i>Cladosporium</i> sp.	綿	毛	合成繊維
	<i>Cellulomonas biazotea</i>	綿		<i>Cl. cladosporioides</i>			
	<i>Cellu. fiavigena</i>	綿		<i>Cl. herbarum</i>	綿	毛	ビニロン
	<i>Cellu. fimi</i>	綿		<i>Curvularia brachyspora</i>	綿	毛	
	<i>Cellvibrio fulvus</i>	綿		<i>Cu. lunata</i>	綿	毛	合成繊維
	<i>Cellv. vulgaris</i>	綿		<i>Fusarium moniliforme</i>	綿	毛	
	<i>Monascus</i> sp.		ナイロン	<i>F. javanicum</i>	綿	毛	
	<i>Proteus vulgaris</i>		毛	<i>Memnoniella echinata</i>	綿	毛	
	<i>Pullularia pullulans</i>		ビニロン	<i>Microsporium gypseum</i>		毛	
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	綿	毛	<i>Monascus</i> sp.			ナイロン
	<i>Ps. flourecens</i>		毛	<i>Mucor hiemalis</i>	麻		
	<i>Serratia marcescens</i>	綿	毛	<i>Myrothecium verrucaria</i>	綿	毛	
	<i>Spegazzinia tessarthra</i>		ナイロン	<i>Paecilomyces</i> sp.	綿	毛	合成繊維
				<i>Penicillium citrinum</i>		毛	
				<i>Pe. chrysogenum</i>		毛	アセテート
				<i>Pe. frequentans</i>		毛	ポリエステル
				<i>Pe. islandicum</i>		毛	
				<i>Pe. luteum</i>	綿		
				<i>Pe. purpurogenum</i>		毛	
				<i>Phoma</i> sp.	綿	毛	合成繊維
				<i>Rhizopus nigricans</i>	麻		
				<i>R. japonicus</i>	綿		
				<i>Stachybotrys atra</i>	綿		合成繊維
				<i>S. chartarum</i>	綿		
				<i>Trichophyton mentagrophytes</i>		毛	
				<i>Trichothecium</i> sp.			ナイロン

表2 繊維製品に付着する黴の種類と色素^{6,7,8,12)}

色 素	黴 の 種 類	色 素	黴 の 種 類
黒色	<i>Aleternaria sp.</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Ceodsporium sp.</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Gliomastix murorum</i> <i>Phoma sp.</i> <i>Pyronellaea glomerata</i> <i>Stachybotrys chatarum</i> <i>Stemphyrium sp.</i>	褐色	<i>Aspergillus ustus</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Penicillium sp.</i>
		赤色	<i>Aspergillus roseus</i> <i>Eusarium roseum</i>
		鮮赤色	<i>Aspergillus versicolor</i>
黄変	<i>Eruinia sp.</i> <i>Penicillium citrinum</i> <i>P. chrysogenum</i> <i>P. frequentans</i>	赤紫色～赤色	<i>Fusarium sp.</i> <i>Penicillium purpurogenum</i>
		ピンク色	<i>Micrococcus roseus</i> <i>Rhodotorula sp.</i> <i>Serratia marcescens</i>
オレンジ色	<i>Aspergillus glaucus</i>	緑色	<i>Penicillium glaucum</i>
橙色～橙赤色	<i>Penicillium islandicum</i>	青色	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
褐色～黄緑色	<i>Pseudomonas floescens</i>		

って促進される。したがって繊維製品に付着した汚れは、時間の経過に伴って取れにくい物質に変化するので、汚れが付着した場合にはすみやかに洗濯を行って汚れを取り除くことが衛生対策として必要である。

2) 微生物による色素の付着

繊維製品は構成繊維の劣化を防止することが大切であるが、微生物の代謝作用によって生じる産生色素の付着も見逃せない問題である。黴の産生色素によって生じるシミ汚れは、新陳代謝物質から生じる色素の蓄積現象である。この物質としては、グルコール酸、クエン酸、シュウ酸、乳酸、酢酸、珪酸などがある¹²⁾。着色、変色が起る場合の色素は繊維に付着する微生物の種類によって異なり、それぞれ固有の色調を呈する。その一例を示すと表2のようである^{6,7,8,12)}。こうして付着した色素は洗濯では取り除くことができず、漂白操作が必要となる。

3) 被服からの臭い

(1) においの感知

我々は衣生活においてにおいと言うものを通常意識しないで過ごしていることが多い。しかしながらふとした時、においの存在を意識することがよくある。例えばわが国の夏季のように高温多湿な時期においては、肌着や靴下などの繊維製品は汗や塵埃な

どが付着して不快な臭気を漂う。においてはこのような不愉快な臭い以外に好感もてる草花の匂い、コーヒーの匂いなどもある。

J.T.Daviesら¹³⁾によると空気中に揮散した臭気成分は、鼻腔の最も奥にある嗅覚部の嗅細胞に接近すると帯電現象を引き起こし、そこで電位差を生じる。その結果電流が流れて電気信号が発生し、嗅神経を通して脳中枢に致達し、においとして感知されると説明している。この理論を一般に穿孔説と言っている。その他、W.Ogle¹⁴⁾、G.M.Dyson¹⁵⁾、R.H.Wriglitら¹⁶⁾は振動説を、L.H.BeckとR.Miles¹⁷⁾は輻射説を、J.E.Amoore¹⁸⁾は立体化学説をそれぞれ提唱している。しかしいずれの説でもにおいと嗅覚との関係をいまだに充分説明出来る理論はなく¹⁹⁾、今後の研究に負う所が大きいようである。

(2) 被服からの臭いと微生物

被服は着用中、皮膚面からは汗、皮脂などが、また外部からは調味料などの汚れが付着し、種々の原因で汚れる。さらに、被服は特殊な汚れとして空中浮遊微生物なども付着する。

不感蒸泄は人間1人当り1日600～900 mlもある²⁰⁾。我々は毎日これだけの水分蒸発を行っているので、汗をかいたと自覚しなくても肌着は絶えず湿っ

ていると考えてよい。また足の裏、掌、腋の下などは特別な皮膚組織をしているため、常に湿ったところである。

汗はきわめて希薄な尿とみられる水溶液で²¹⁾表3に示すように尿よりも各成分量が1/10~1/100位い少なく、水分は99%あるが固形分は0.3~0.8%と微量である。

発汗は汗腺の分泌であり、その分泌細胞から皮膚面に汗が流出する。発汗は大きく分けると精神が興奮したとき手掌、足底など感覚刺激に反応して発汗する精神性発汗、温熱刺激に反応して発汗する温熱性発汗、酸味や辛味などの味覚刺激によって発汗する味覚性発汗の3種がある^{19,22)}。体温調節には温熱性発汗が関与している。これらの発汗は主としてエクリン汗腺から行われる。しかし思春期になるとアポクリン汗腺が発達してくる。このためここからも発汗および分泌を行うようになる。

皮脂は皮脂腺から細胞が壊れてその内容物が分泌される。皮脂腺は図2に示すように汗腺の発達したものである²³⁾。皮脂は汗と混合して乳状物質となる。皮脂は汗、垢、塵埃などと共に被服に付着して簡単に取れない油性汚れを生じる。こうした物質が付着して汚れた被服は微生物が生育しやすい素地を作っている。乳化状態の脂肪膜のpHは4.5~6.0の弱酸性で、始めは微生物の活動、繁殖を抑制している。発汗初期の新鮮な汗は元来無臭で、そのpHは3.8~6.4の酸性を示す²⁴⁾。しかし時間の経過に伴い*Staphylococcus* 属、*Micrococcus* 属、*Bacillus* 属など²⁴⁾ 人体周辺に常在する微生物の作用を受け、汗の固形分や脂質、尿素などが分解されて多量のアンモニアなどの刺激的なガスや脂肪酸が産

生し、始め酸性であったpHが急上昇する。この産生成分が汗くささやむれ臭となって発生し、被服の悪臭の主原因になっている^{24,25)}。とくに合成繊維の肌着や靴下などの製品は、吸湿性や通気性が低いため発汗した汗が吸収しきれずに流れ出し、蒸れて微生物の繁殖を容易にしている。こうした体臭発生の過程を示すと、図3のようになる¹⁹⁾。

3. 抗菌防臭加工とは

抗菌防臭加工は、上記のような繊維製品の障害を防止するために抗菌防黴力を有する加工薬剤を繊維製品に処理して抗菌性能を付与させ、繊維上での微生物の発生および増殖を抑制する加工である。この加工製品は衛生的な衣生活環境を維持させることが出来る。

4. 抗菌防臭加工の位置づけ

一般に製造直後の布はその外観、触感、光沢などがきわめて悪く、商品価値が低いため、実用に供しえないものが多い。したがって一般にこうした布は、被服の使用目的や用途に適応した性能を付与させるために各種の仕上げ加工が施してある。

布の仕上げ加工は一般仕上げ加工と特殊仕上げ加工とに分けることが出来る²⁶⁾。一般仕上げ加工は形や構成状態を整え外観に変化を与えるための加工で、漂白、剪毛、幅出し、精練などがある。特殊仕上げ加工は、布に物理化学的な処理を行ってその性能を改善したり、特殊な機能を付与するための加工で、防水加工、防汚加工、抗菌防臭加工、難燃加工などがある。このように抗菌防臭加工は布の特殊仕上げ加工に属する。

5. 抗菌防臭加工の推移

抗菌防臭加工の歴史は古く、4000年前エジプト人

表3 汗と尿との成分比較²²⁾

成分	汗 (%)	尿 (%)
総固形成分	1.174 ~1.597	4.365
無機物	0.821 ~1.170	2.300
塩化物	0.648 ~0.987	1.538
硫化物	0.006 ~0.025	0.355
尿素	0.086 ~0.173	1.742
アンモニア	0.010 ~0.018	0.041
尿酸	0.0006~0.0015	0.129
クレアチニン	0.0005~0.002	0.156
クレアチン	痕 跡	0.019
アミノ酸	0.013 ~0.020	0.073
糖	0.006 ~0.022	0.077
乳酸	0.034 ~0.107	—

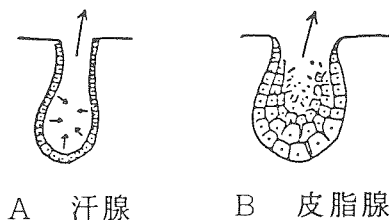


図2 汗腺と皮脂腺²³⁾

A、汗腺など、分泌腺の細胞が物泌液を作り出す。B、乳腺、皮膚腺など、細胞自身がこわれて外に出る。

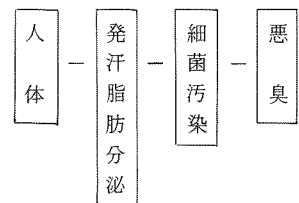


図3 体臭発生の過程¹⁹⁾

がスフィンクス中に眠るミイラを包む布を保護するためにある種の薬用植物を使っていた²⁷⁾。

現今では1900年頃、微生物の攻撃から身を守るため、繊維製品に抗菌剤が処理され、1935年にはドイツの G. Domak が軍服に第4級アンモニウム塩を処理し、負傷後の2次感染を防いだ。

アメリカでは1947年に Benson ら、1949年には Nagamatsu らがそれぞれおむつ、包帯、タオルに第4級アンモニウム塩化合物を処理し、乳幼児のおむつかぶれやアンモニア性皮膚疾患症を防止した²⁸⁾。

イギリスでは1952年に Engel、1955年に Blowers と Wallace が毛布やマットレスカバーを Cetyl trimethylamine bromide で処理している²⁸⁾。

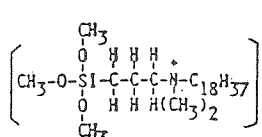
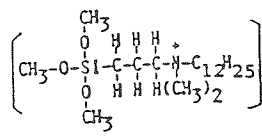
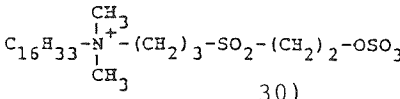
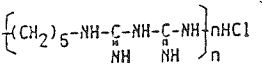
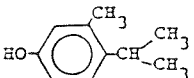
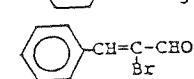
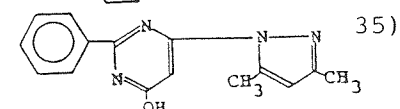
一方、わが国における抗菌防臭加工の歴史は新しく、アメリカからサニタイズ加工が導入されたことから始まる。この時期が抗菌防臭加工の導入期である。その後布の仕上げ加工が従来の物理化学的加工に加え、生物的加工の必要性にせまられ、対微生物加工が注目を集め、再び抗菌防臭加工が見直された。

昭和30年代、昭和40年代の2回にわたって加工が実施されたが、大きな発展にはいたらなかった。この時期が抗菌防臭加工の形成期である。こうして抗菌防臭加工は、昭和50年代に入って加工剤の安全性、耐久性が確保され、発展期に入る。わが国では防菌加工、防黴加工、防臭加工を総称して衛生加工と呼んでいたが、消費者が混乱を招くので昭和58年6月繊維製品加工協議会によって抗菌防臭加工という統一表示用語が決定された²⁹⁾。

6. 抗菌防臭加工用薬剤

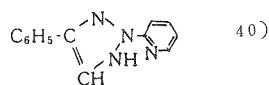
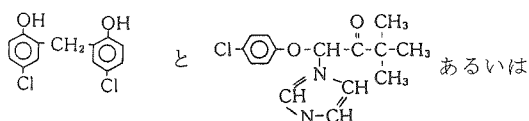
最近の市販製品に処理されている加工薬剤の主たるものは、表4のように Dow-Corning 社の Octadecyl dimethyl (3-trimethoxysilylpropyl) ammonium chloride、I.C.I. 社の Polyhexamethylene biguanide hydrochloride である。その他 N-Dimethyl-N-cetyl-3-(2-sodium sulfide ethylsulfonyl) propyl ammonium bromide、1-Oxy-3-methyl-4-isopropyl benzene、2価の銅塩と硫黄を含むポリアクリロニトリ

表4 最近の繊維用抗菌防臭加工剤

試料番号	薬剤メーカー	抗菌剤の化学名	抗菌剤の構造式
1	アメリカ Dow-Corning 社	Octadecyl dimethyl (3-trimethoxysilylpropyl) ammonium chloride (有機シリコン系第4級アンモニウム塩)	 30)
2	アメリカ Dow-Corning 社	Dodecyl dimethyl (3-trimethoxysilylpropyl) ammonium chloride (有機シリコン系第4級アンモニウム塩)	 31)
3		N-Dimethyl-N-cetyl-3-(2-sodium sulfide ethylsulfonyl) propyl ammonium bromide	 32)
4	イギリス I.C.I 社	Polyhexamethylene biguanide hydrochloride (有機窒素化合物)	 30)
5		1-Oxy-3-methyl-4-isopropyl benzene	 33, 34)
6		α-Bromo cinnamic aldehyde	 2)
7		2-(3,5-Dimethylpyrazolyl)-4-hydroxy-6-phenylpyrimidine	 35)

ル硫化銅複合体 (Cu_9S_5)^{36,37)} などがある。

また最近の情報では、ゼオライトに Cu 、 Ag 、 Zn の金属イオンを付加させた抗菌剤^{38,39)} や1986年8月に Bayer 社が



で処理した抗菌防臭

加工製品を商品化している。

TBZ (2-(4-Thiazolyl) benzimidazole) は、数年前まで使用されていたが催奇形性があるとの理由⁴¹⁾ で、またイルガッサン DP 300 (2,4,4'-Trichloro-2'-hydroxy diphenyl ether) は、昭和63年10月から加熱及び紫外線照射によってダイオキシンが発生するとの理由⁴²⁾ でそれぞれ使用されていない。

7. 抗菌防臭加工法

最近の抗菌防臭加工法は大きく分けると、表5のように後処理加工法と原糸改良加工法とに分類することが出来る。現在市場では前者の加工法で製造した抗菌防臭加工製品が大部分を占めている。

後処理加工法の代表的な商品には、東洋紡のバイオシル、敷紡のノンスタック、グンゼのサニタイズという商標名で販売されているものなどがある。この加工法は繊維を抗菌剤で処理する際、繊維と抗菌剤を架橋結合させ、反応性樹脂で繊維表面に抗菌剤を熱固定させる方法³²⁾ と、図4のように有機シリコン系第4級アンモニウム塩を繊維表面の官能基とトリメトキシル基との共有結合によって固定化させる方法^{43,44,45)} とがある。

原糸改良加工法の代表的な商品には、鐘紡のリブ

表5 繊維製品の抗菌防臭加工法^{43,44,45,46)}

1. 後処理加工法

1) 有機シリコン系第4級アンモニウム塩のトリメトキシル基と繊維表面の官能基とを化学的に反応させて固定化させる方法これには東洋紡のバイオシル、倉紡のクランシル、第一紡績のウインシルなどがある。

2) 抗菌剤を反応性樹脂を用いて繊維表面に熱固定させる方法。これには敷紡のノンスタック、日清紡のビーチフレッシュなどがある。

2. 原糸改良加工法

1) アクリル系重合体と抗菌剤とを含有した紡糸原液を有機溶剤中に紡糸して蒸熱処理する方法。これには鐘紡のリブフレッシュA、レナウンの通勤快足などがある。

レッシュA、帝人のタイジロン、レナウンの通勤快足という商標名で販売されているものなどがある。この加工法は合成繊維の製造段階で、抗菌剤をアクリルやナイロンポリマー中に混練紡糸させ、繊維内部に抗菌剤を含有させる方法で、これによって耐久性を確保している^{39,46)}。

8. 抗菌防臭加工繊維製品の抗菌力の評価法

1) 抗菌力試験法とその問題点

抗菌防臭加工繊維製品の抗菌力を評価する試験方法は、大別すると表6のように抗細菌試験と抗黴試験に分類できる^{30,47,48)}。前者はさらに接種菌の阻止帯を測定する Halo 法と生菌数を計測する菌数減少法とに分かれる。Halo 法には AATCC Test Method 90 と Petrocci 法がある。一方、菌数減少法は試験布を少量の菌液培地で湿潤状態にして試験する浸漬法と試験布を多量の培養液中で振盪しながら試験する振盪法に分けることが出来る。浸漬法には AATCC Test Method 100、細菌増殖抑制試験法、Latlieff 法、Isquith 法がある。振盪法には Shake Flask 法がある。後者の抗黴試験には JIS Z 2911 黴抵抗性試験法、Humidity-jar Test などがある。

わが国で JIS 化した 繊維製品の抗菌力試験は、4種の真菌を用いて試験する JIS Z 2911 黴抵抗性試験法しかないため、抗細菌試験には従来から AATCC Test Method 90 が、また最近では細菌増殖抑制試験法、Shake Flask 法がよく用いられている^{30,49)}。神野⁵⁰⁾、弓削⁴⁷⁾、細見⁵¹⁾、西村⁴⁹⁾ はこれらの試験法の紹介や問題点を指摘しているが、試験法の改良など本質的なことに関しては殆

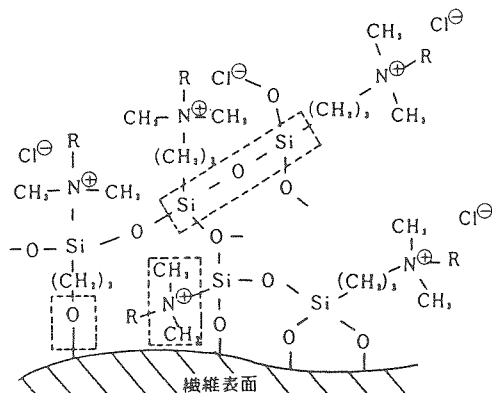


図4 有機シリコン系アンモニウム塩が結合した繊維の表面。R = $\text{C}_{16}\text{H}_{37}$ 30,43)

表6 抗菌防臭加工繊維製品の抗菌力試験法^{30,47,48)}

1. 抗細菌試験
1) Halo法
AATCC Test Method 90, Petrocci 法など
2) 菌数減少法
A) 浸漬法
AATCC Test Method 100, 細菌増殖抑制試験法、Latlief 法、Isquith 法、Majors Test など
B) 振盪法
Shake Flask 法
3) その他
Quint Test, Streak Method (平行画線試験) など
2. 抗黴試験
JIS Z 2911 黴抵抗性試験法、AATCC Test Method 30、AATCC Test Method 90, Humidity-jar Test

ど行っておらず、最近高麗⁴⁴⁾が新試験法を提案しただけである。代表的な抗菌力試験法の問題点をまとめると表7のようになる。ここでは上記試験法中、代表的な AATCC Test Method 90、AATCC Test Method 100、細菌増殖抑制試験法、Shake Flask 法をそれぞれ改良した新しい抗菌力評価法について紹介する。

2) 新しい抗菌力評価法の提案

(1) AATCC Test Method 90⁵³⁾

a) 試験方法 本法は滅菌した AATCC 肉汁培地を約45℃に冷却後、この培地 150 ml に対し24時間培養後の試験菌液 1 ml を接種する。これを滅菌シャーレ内に約15mlずつ分注して凝固後、径28.6mmの滅菌試験布を寒天平板上に貼付し、37℃で18~24時間培養する。評価法は培養後形成した阻止帯径を

計測し、AATCC法の式⁵³⁾によって求める。

b) 問題点 本法の問題点は表7にまとめている。

c) 改良法¹⁴⁾ 改良法1は試験菌の生育の有無を調べる定性法である。従来の試験法では、非溶出タイプの試料は抗菌剤が寒天平板中に浸透、拡散しないため阻止帯が出現せず抗菌力の評価が行えない。そこでこの改良法は従来の試験後、0.05%水溶液のINT (2-(p-Iodophenyl)-3-(p-nitrophenyl)

-5-phenyltetrazolium chloride) 試薬を直接寒天平板上にスプレーして試験布上の菌の生育の有無を肉眼観察し、抗菌力を評価する方法である。この方法の発色原理は、図5のように試験菌が産生するコハク酸脱水素酵素の還元作用によってINT試薬がformazanに変化するため、試験菌が生育している箇所が赤く変色する^{54,55)}。

d) 改良法2⁴⁾ 改良法2は生菌数を計測する定量法である。この方法は、従来の試験後、0.2% Tween 80 添加生理食塩水10ml中に寒天平板上から取り外した試験布を入れ、振幅30cm、25~30回強く振盪して、試験布の生菌を液中に分散させ、0.05%水溶液のINT試薬2mlを加えて発色させる。約15分後、525nmの波長で発色液の吸光度を測定し、あらかじめ作製した検量線から被検液中の生菌数を

表7 代表的な抗菌力試験法の問題点⁵²⁾

1. AATCC Test Method 90	3. 細菌増殖抑制試験法
1) 抗菌剤が寒天平板中に浸透、拡散しない非溶出タイプの試料は、阻止帯が形成しないので効力値の判定が困難である。 2) 抗菌剤が寒天平板中に迅速に拡散しない試料は、寒天平板を5℃で16~18時間放置後、37℃で6~8時間培養せよとの付記はあるが、低温で放置しない試料と同一条件で比較できない。 3) 長い羽毛や凹凸の著しい織り柄の試料、巻くれ現象を起こす試料は、埋め込み法によって試験出来るが、条件が異なる。 4) 接種菌数は150mlの培地に対して、24時間培養後の試験菌液を1ml接種せよとなっているが、その菌数の値が規定されていない。 5) 量的評価と考えないとの付記はあるが、阻止帯の大きさを求める式が記載されているため、誤解を生じ易い。	1) 接種菌液培地の栄養分が豊富過ぎ、実際の着衣条件とかなり掛け離れている。 2) はっ水性で非溶出タイプの資料では、抗菌力の評価が行えない。
2. AATCC Test Method 100	4. Shake Flask Method
1) 接種菌液培地の栄養分が豊富過ぎ、実際の着衣条件とかなり掛け離れている。 2) はっ水性で非溶出タイプの試料では、抗菌力の評価が行えない。 3) 試験菌を洗い出す中和剤の種類が規定されていない。 4) 容器が大きすぎて取り扱いにくい。 5) 滅菌率の値をどのように解釈するのか。	1) 本法は800倍希釈のリン酸緩衝溶液を培養液として使用しているため、微生物が増殖するために必要な栄養分が欠けている。 2) 培養時間が1時間と短いため、試験菌が殆ど増殖出来ない。 3) 本法は試験布を多量の液中で振盪培養するため、実際の着衣条件とかなり掛け離れている。

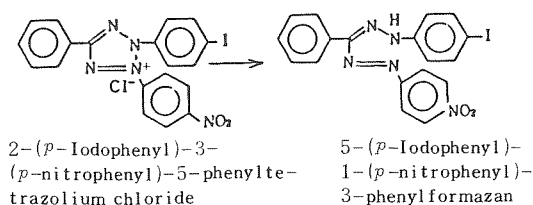


図5 INT試薬の発色原理^{54,55)}

求める。

e) 改良法³⁴⁾ 改良法3は New Agar Plate Method と称する定量法である。この方法は1.5%滅菌寒天溶液をシャーレ内に約15mlずつ分注して凝固させる。この上に滅菌試験布(2x2cm、0.1g)を貼付し、20倍希釈のニュートリエントブロスで調製した接種菌液(約 4.2×10^4 cells/ml)を0.1ml接種する。菌接種寒天平板は37℃で24時間培養後、0.2% Tween 80添加の生理食塩水10ml中に取り外した試験布を入れ菌を洗い出す。生菌数はこの洗い出し液を用いて寒天平板希釈法⁵⁶⁾で計測する。抗菌力の評価は New Agar Plate Method の式によって行う。

(2) AATCC Test Method 100⁵⁷⁾

a) 試験方法 本法の大略は237ml容バイアル瓶中に径4.8cmの試験布を入れ、高圧蒸気滅菌後、 $1 \sim 2 \times 10^5$ cells/mlの試験菌液培地を1ml接種する。ついで接種直後と37℃で18~24時間培養後の未加工布と加工布に対して100mlの中和液を加え、1分間激しく振盪して試験菌を洗い出す。生菌数は分散液を用いて寒天平板希釈法⁵⁶⁾で計測する。抗菌力の評価は未加工布に対する加工布の生菌数を、AATCC法の式⁵⁷⁾によって菌減少率として算出する。

b) 問題点 本法の問題点は表7にまとめてある。

c) 改良法⁵⁸⁾ 最近の市販製品に処理されている抗菌剤は、殺菌剤としてでなく静菌の効力を狙ったものが多い⁴⁸⁾。したがってこの試験法では、栄養分が豊富な接種菌液培地を使用しているため、図6に示した試料3、4、5の溶出タイプでは接種菌の生育を抑制し抗菌力の評価を行うことが出来るが、試料2の非溶出タイプでは静菌作用を示しても殺菌作用を示さず、初発

菌数よりも18時間培養後の菌数の方が差し引き多くなり、抗菌力の評価が行えない⁵⁸⁾。高麗ら⁴⁴⁾、木村ら⁵⁹⁾も同様の結果を報告している。

筆者は表8のように1日着用後の靴下に付着した汚れ量を測定し、全有機物量で $15.8 \sim 184.5$ r/cm²の値を得た¹¹⁾。一方、AATCC肉汁培地の全有機物量は4041 r/mlであり、これを試験布1cm²への吸収量を0.2mlと考えて計算すると1cm²当りの有機物量は808rとなり、靴下に付着した汚れ量よりもかなり高い値である。AATCC肉汁培地を10倍に希釈した全有機物量は80.8r/cm²で、1日着用後の靴下に付着した汚れ量の平均値に近くなる。そこで筆者は図7のように接種菌液培地を10倍に希釈し、中和剤に0.2% Tween 80 添加生理食塩水を、また容器を30ml容バイアル瓶にして試験を行った。その結果、試料7の未加工布は初発菌数(1.5×10^5 cells/ml)よりも18時間培養後の菌数($5.0 \times 10^5 \sim 6.1 \times 10^6$ cells/ml)の方が多くなり、接種菌の増殖を抑制できない。しかし、試料2の非溶出タイプは18時間培養後の菌数よりも初発菌数($1.2 \times 10^4 \sim 4.9 \times 10^4$ cells/ml)の方が少なく、接種菌の増殖を抑制している。この改良法は試料3の溶出タイプは勿論のこと試料2の非溶出タイプでも抗菌力の評価が可能で、しかも栄養的にみて生活環境周辺から付着する汚れ量に近い。

(3) 細菌増殖抑制試験法⁶⁰⁾

a) 試験方法 本法の大略は、30ml容バイヤ

表8 1日着用した靴下と希薄なAATCC肉汁培地中の全有機物量¹¹⁾

試験番号	着用試験*	全有機物量** (r/cm ²)	AATCC肉汁培地の希釈割合	全有機物量** (r/ml)
1	試料1と試料7	46.0 163.0	0	4,041
2	試料1と試料7	161.4 184.5	5 10	843 392
3	試料1と試料7	30.7 15.4	15 20	268 197
4	試料1と試料7	44.3 49.8		
5	試料2と試料7	80.1 88.1		
6	試料3と試料7	26.9 42.2		
7	試料3と試料7	64.2 84.2		

* : 被験者は右足と左足にそれぞれ異なった靴下を着用させた

** : 全炭素量(C) × 1.724

試料1,2,3は抗菌防臭加工靴下。試料7は未加工靴下

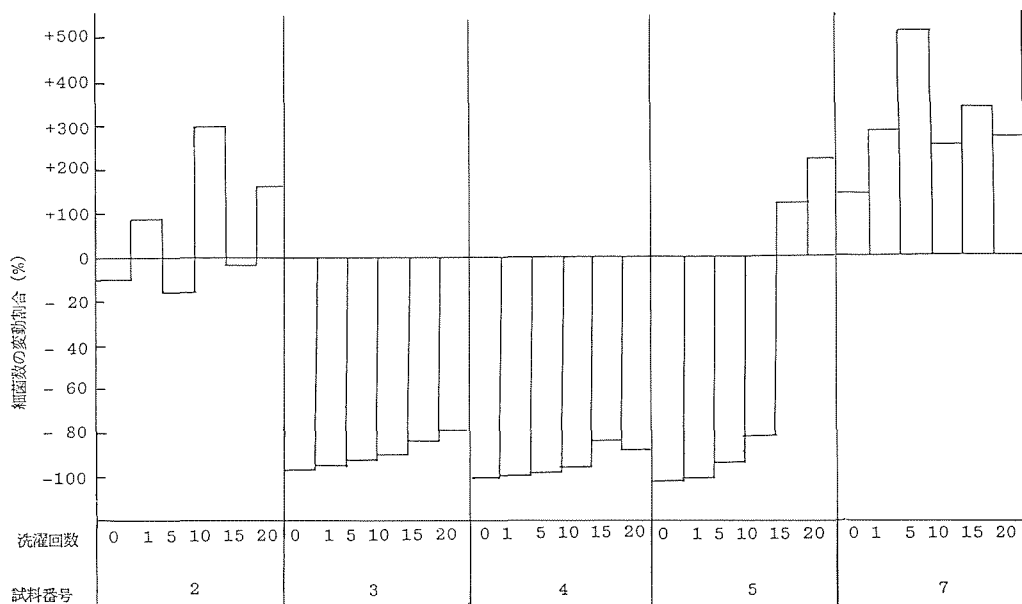


図6 AATCC Test Method 100による抗菌力試験の結果⁵⁸⁾

試験菌は *Staphylococcus aureus* IFO 3060 を使用、菌接種18時間後の菌数。

試料2: Octadecyl dimethyl (3-trimethoxysilylpropyl) ammonium chloride で処理されている市販商品、試料3: Polyhexamethylene biguanide hydrochloride で処理されている市販商品、試料4

: Bis (dimethyl thiocarbamoyl) disulfide で処理した布、試料5: Alkyl dimethyl benzyl ammonium salt で処理した布、試料7: 未加工布。

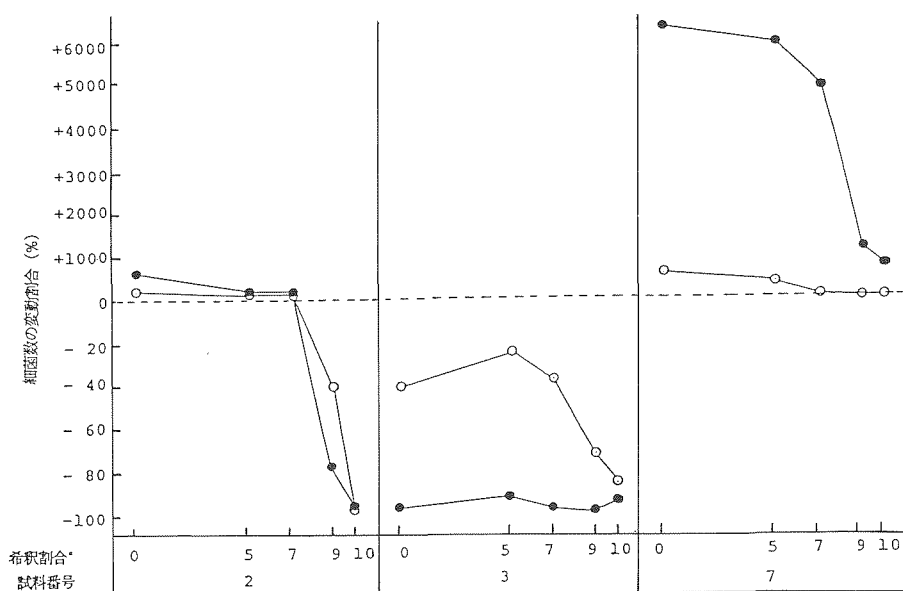


図7. AATCC Test Method 100による細菌数の変動割合に及ぼす培地濃度の影響⁵⁸⁾

試験菌は *Staphylococcus aureus* IFO 3060 を使用、*: 培地の希釈割合、○: 2時間培養、●: 18時間培養。

試料2: Octadecyl dimethyl (3-trimethoxysilylpropyl) ammonium chloride で処理されている市販商品、試料3: Polyhexamethylene biguanide hydrochloride で処理されている市販商品、試料7: 未加工布。

ル瓶に径20mmまたは18mmの正方形試料約0.2gを入れ高圧蒸気滅菌後、ブイヨン培地で $5 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ cells/mlに調製した接種菌液培地を試験布に0.2ml接種する。ついで接種直後と35~37℃で18時間培養後の未加工布と加工布に対して滅菌生理食塩水20mlを加え、振幅30cm、25~30回強く振盪して試験菌を分散させて洗い出す。

生菌数は未加工布の接種直後回収(A)、18時間後回収(B)、加工布の18時間後回収(C)したそれぞれの分散液を用い、寒天平板希釈法⁵⁶⁾で計測する。抗菌力の評価はBの平均値/Aの平均値 >10 、Bの最低値 $>$ Aの最高値、Cの最高値 $<$ Aの最低値の条件を満たせば増殖抑制効果ありと判定する。

b) 問題点 本法の問題点は表7にまとめている。

c) 改良法³⁰⁾ 本法はAATCC Test Method 100と同じ問題を抱えている。したがってこの試験法はAATCC Test Method 100と同様、10倍希釈の接種菌液培地を使用すれば、非溶出タイプの試料でも抗菌力の評価を行うことが出来る。

(4) Shake Flask Method^{43,61)}

a) 試験方法 本法の大略はNutrient肉汁培地で18時間振盪前培養した試験菌を $1.5 \sim 3.0 \times 10^5$ cells/mlに調製後、800倍希釈の0.5M-KH₂PO₄緩衝溶液70ml中に5ml接種する。ついでこの培養液中に滅菌試料1.5gを投入し、37℃で1時間振盪培養する。培養液中の生菌数は寒天平板希釈法⁵⁶⁾によって計測する。抗菌力の評価は振盪前の生菌数に対する培養後の生菌数を、Sake Flas法の式^{43,61)}によって菌減少率として算出する。

b) 問題点 本法の問題点は表7にまとめている。

c) 改良法⁵⁸⁾ 図8のように従来のShake Flask法では、試料3、4、5の溶出タイプ、試料2の非溶出タイプとも同様の傾向を示し、洗濯回数を繰り返すにしたがって菌減少率は次第に低下し、非溶出タイプの試料でも菌の増殖

を抑制して抗菌力の評価が行える。しかし、本法は指摘のように培養時間が短く、しかも培養液が800倍リン酸緩衝液を使用しているため、試料3の未加工布でも試験菌が殆ど増殖していない。また写真1に示すようにAATCC Test Method 90で1日着用後の靴下の抗菌力を調べた¹¹⁾所、未洗濯の市販抗菌防臭加工靴下の抗菌力は未着用靴下よりも阻止帯の大きさが小さくなり、抗菌力が低下し、汚れが付着すると菌の増殖はかなり旺盛になる。すでに表7に示したように1日着用すると相当量の汚れが付着する。これらのことを総合して考え合わせると実際の着衣条件下では栄養分が相当量存在するので菌の増殖を抑制できるか疑問である。

そこで筆者は図9のように800倍希釈のリン酸緩衝液と20倍希釈のAATCC肉汁培地を用いて試験菌の増殖に及ぼす培地と培養時間の影響を調べた⁵⁸⁾。試料1の溶出タイプに関しては、いずれの試験法でも接種した菌数よりも培養後の菌数の方が少なく、試験菌の増殖は抑制され、抗菌力が現われている。一方、試料2の非溶出タイプに関しては、AATCC肉汁培地を20倍まで希釈することによって6時間培養まで試験菌の増殖が抑制され、抗菌力の評価を行うことが出来る。図9より推定すると12時間培養後

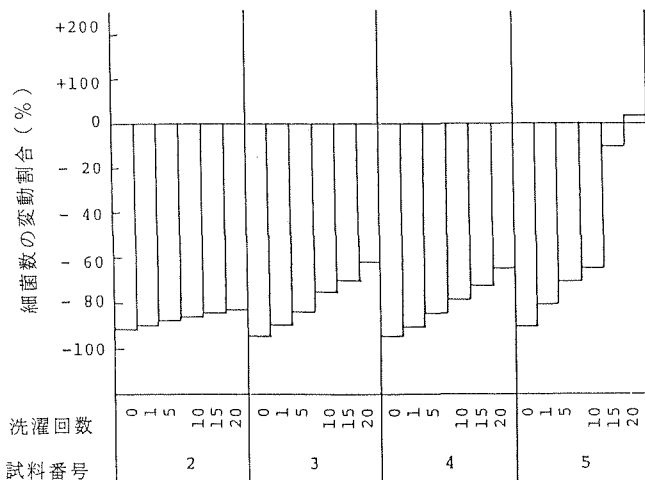


図8 Shake Flask Methodによる抗菌力試験の結果⁵⁸⁾
 培養時間：1時間、試験菌：*Klebsiella pneumoniae* IFO 13277
 試料2：Octadecyl dimethyl(3-trimethoxysilylpropyl) ammonium chlorideで処理されている市販商品、試料3：Polyhexamethylene biguanide hydrochlorideで処理されている市販商品、試料4：Bis(dimethyl thiocarbamoyl) disulfideで処理した布、試料5：Alkyl dimethyl benzyl ammonium saltで処理した布。

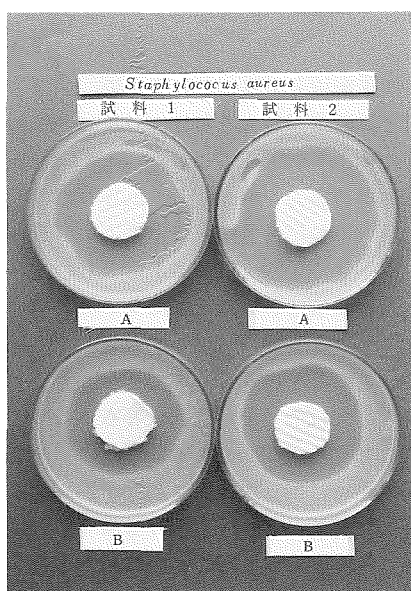


写真1 AATCC Test Method 90 による着用靴下と未着用靴下の抗菌力試験結果¹¹⁾

試料1: 2,4,4'-Trichloro-2'-hydroxy diphenyl ether, 試料2: Polyhexamethylene biguanid hydrochloride.

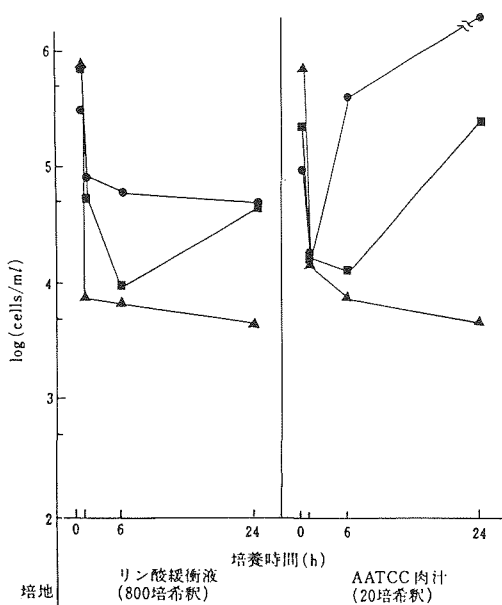
A: 未着用靴下, B: 1日着用靴下

試験菌: *Staphylococcus aureus*

の菌数が接種菌数よりも少ないので、Shake Flask法の培養液は20倍希釈のAATCC肉汁培地相当の栄養分量とし、培養時間は6から12時間位が適当ではないかと推察する。この培養時間は丁度、日常の衣生活における被服の着衣時間ともおおむね一致し、着衣モデルに一段とちかずいたと考えている。

9. おわりに

最近の繊維製品の仕上げ加工は、時代の流れと共に消費者が高度な加工技術を要求している。その中の一つである抗菌防臭加工に関しても、消費者の要請に応じて耐洗濯性、安全性、効果の点で過去の弱点を改良した新しい製品が次々と商品化している。しかし、現在の市販製品は、繊維自身の劣化や汚染を防止するための防黴加工よりも、むしろ着用者自身を細菌汚染から保護し、衛生的衣生活環境を維持するための抗菌・防臭加工に焦点がおかれている。したがって、こうした市販製品の健全な発展と充実を計り、消費者が安心して使用していただくためにも抗黴試験(JIS Z 2911)だけでなく、抗細菌試



試験菌は *Klebsiella pneumoniae* IFO 13277 を使用。
▲(試料1): 2,4,4'-Trichloro-2'-hydroxy diphenyl ether で処理されている市販商品, ■(試料2): Octadecyl dimethyl (3-trimethoxysilylpropyl) ammonium chloride で処理されている市販商品, ●(試料3): 未加工布

図9 Shake Flask Method による細菌数に及ぼす培地と培養時間の影響⁵⁸⁾

験のJIS化が早急に必要である。

本報告は筆者が平成元年3月に工業技術会において講演した内容を修正して記載したものである。

10. 引用文献

- 1) 荒井賢二: 繊維科学, **26**, 7, 35~39, 1984.
- 2) 弓削 治: 繊維と工業, **40**, 10, 612~617, 1984.
- 3) 平松憲二: 繊維科学, **30**, 7, 39~41, 1988.
- 4) 中島照夫、河合 博、谷口裕朗、榎 章郎、布施五郎: 防菌防黴, **15**, 6, 287~294, 1987.
- 5) 松田良夫: 第17回繊維抗菌加工研究会資料, 1~10, 1986.
- 6) 春日三佐夫、宇田川俊一編: 生活と衛生微生物、南山堂、141~143, 1985.
- 7) 富士元信雄: 防菌防黴, **2**, 1, 28~36, 1974.
- 8) 神野節子: 防菌防黴, **2**, 8, 115~122, 1974.
- 9) 宮路憲二: 応用菌学、上巻、岩波書店、296, 1961.
- 10) B.Mihalik, et al: Hungarian Text. Conference, 6, 1964.

- 11) 中島照夫、矢井田 修、竹内善和：繊維機械学会誌、**40**,2,57~65,1987.
- 12) 弓削 治：加工技術、**2**,9,1~5,1967.
- 13) J.T.Davies and F.T.Taylor : P.E.O.R., **46**,15,1955.
- 14) W.Ogle : Medical Chiur. Trans., **53**,663,1945.
- 15) G.M.Dyson : P.E.O.R., **28**,13,1937.
- 16) R.H.Wright, et al : Amer. Perf., **70**,43,1957.
- 17) L.H.Beck and R.Miles : Science, **106**,511, 1947.
- 18) J.E.Amoore : Perfumery Essent. Oil Record, **43**,321,1952
- 19) 中島基貴、広瀬孝博、岡本暉公彦：防菌防黴、**13**,8,363~372,1985.
- 20) 弓削 治：繊維消誌、**15**,6,261~265,1974.
- 21) 奥山春彦、水梨サワ子：被服整理学、相川書房、**6**,1982.
- 22) 弓削 治：被服衛生学、朝倉書店、**29**,1969.
- 23) 塚原 進：衣生活、**16**,2,15,1973.
- 24) 東 禹彦：日皮協ジャーナル、**7**,3~7,1981.
- 25) G.Domagk : Dent. Hed. Wochenschr., **61**,829, 1935.
- 26) 城島栄一郎、矢井田 修、中島照夫：基礎からの被服材料学、文教出版、**177**,1988.
- 27) 弓削 治：まこと、大阪防疫協会、**43**号、**2**, 1983.
- 28) 桑島定雄：繊維科学、**7**,5,52~56,1965.
- 29) 永井 進：繊維科学、**26**,7,15~18,1984.
- 30) 中島照夫：防菌防黴、**16**,5,249~260,1988.
- 31) 公開特許：昭 62-177284,493~498,1987.
- 32) 公開特許：昭 62-69833,561~564,1987.
- 33) 脇田登美司、奈良寛久：染色工業、**36**,8,409~422,1988.
- 34) 公開特許：昭 62-133182,527~530,1987.
- 35) 日本防菌防黴剤事典出版委員会編：日本防菌防黴剤事典、日本防菌防黴学会、**145**,1986.
- 36) 日本蚕毛染色(株)：加工技術、**21**,3,169,1986.
- 37) 日本蚕毛染色(株)：加工技術、**23**,11,714~715, 1988.
- 38) 鐘紡(株)：加工技術、**21**,3,169,1986.
- 39) 荒井賢二：繊維科学、**30**,7,36~38,1988.
- 40) 小田良平：加工技術、**21**,11,744~745,1986.
- 41) 小若順一：技術と人間、**12**,5,96~105,1983.
- 42) 兼俊明夫、小川 広、桂 英二、金島弘恭：日本薬学会第106年次講演要旨集、**647**,1986.
- 43) 早川博允、石坂 昇：染色工業、**32**,6,266~275,1984.
- 44) 高麗寛紀、中河貴世：防菌防黴、**16**,2,49~57, 1988.
- 45) 公開特許：昭 58-81682,483~485,1983.
- 46) 公開特許：昭 58-191224,119~123,1983.
- 47) 弓削 治：防菌防黴、**11**,11,639~644,1983.
- 48) 西村民男：第13回日本防菌防黴学会年次大会講演要旨集、**181**~182,1986.
- 49) 西村民男：防菌防黴、**13**,8,373~376,1985.
- 50) 神野節子：防菌防黴、**3**,9,426~429,1975.
- 51) 細見正明：防菌防黴、**13**,7,312~332,1985.
- 52) 中島照夫：染色工業、**37**,5,224~239,1989.
- 53) American Association Textile Chemical Color Technical Manual : AATCC Test Method 90, **55**,300~301,1979.
- 54) 日本食品衛生協会編：食品衛生検査指針 I、**296**~297,1973.
- 55) M.Ogur, R.S.John and S.Nagai : Science, **125**,10,928~929,1957.
- 56) 小崎道雄、西山隆造：図解応用微生物の基礎知識、オーム社、**121**~123,1981.
- 57) American Association Textile Chemical Color Technical Manual : AATCC Test Method 100, **55**,304~306,1981.
- 58) 中島照夫、榎 章郎、布施五郎：防菌防黴、**15**, 7,325~332,1987.
- 59) 木村澄子、大久保愛二、秋山勝男：第13回日本防菌防黴学会年次大会講演要旨集、**94**~95,1986.
- 60) 日本防菌防黴学会繊維抗菌加工検討委員会：防菌防黴、**13**,8,377~380,1985.
- 61) 繊維製品衛生加工協議会編：Shake Flask 法、繊維製品衛生加工協議会、**1**~5,1985.