

羊毛への天然高分子付与加工に関する研究 —羊毛繊維表面への天然高分子の固着—

北野道雄、平石直子

要 旨

近年、衛生加工に対する消費者のニーズが大変多様化している。この消費者が求めている衛生加工の機能としては、抗菌、消臭、スキンケア、防ダニ、防カビ、防虫等があげられるが、最近ではこれらの複合機能加工化へと展開されて、ますます多様化している現状である。そこで、従来から幅広く繊維加工に浸透している抗菌性や防虫性等の機能を天然高分子を用いて毛織物に付与加工する方法について研究した。また、開発した羊毛の機能を分子レベルで調べ、性能も評価した。具体的には、抗菌性や防虫性付与に効果的な天然加工剤を見出すとともに、天然加工剤による抗菌性や防虫性発現メカニズムの解析や天然加工剤の最適付与加工法と性能についても評価した。この結果、天然加工剤による高耐久性かつ効果的な抗菌や防虫毛織物の開発に成功したので報告する。

1. はじめに

天然高分子を用いた羊毛の加工方法としては、現在、二つの加工方法がとられている。一つは比較的分子量の大きな羊毛ケラチンや絹フィブロイン、コラーゲン等の繊維状蛋白質を羊毛繊維表面に付与加工する

ことにより、主として風合いの改良等を求めたもので、ある程度実用化されている技術である。また、他の一つの方法は、加水分解により分子量を一万程度まで小さくした前述の天然高分子を用いて羊毛繊維の内部に浸透させた後、固着のために湿熱で処理する方法で、繊維メーカーや当センターにおける研究により一部実用化されている。ここでは、今までの技術を複合化した方法で、前述の天然高分子を部分加水分解した繊維状蛋白質を応用しており、さらに羊毛表面への吸着性を高める目的でプロテアーゼによる前処理を併用していることを特徴としている。天然系の抗菌剤や防虫剤については、従来から知られている動物や植物系のものの他、羊毛への応用については全く新規な天然系防虫剤として昆虫病原細菌（BT菌）の産生する殺虫性蛋白質を用いて防虫効果を調べた結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 試料

毛織物	トロピカル（経緯：梳毛糸2/72）
毛糸	梳毛糸 2/60 （毛織物については、標準的な整理工程で白生地として仕上げたものを使

用した。)

2-2 酵素及び薬剤等

酵素 加水分解酵素 プロテアーゼNL (天
野製薬製)

◇ プロテアーゼS (天野製薬製)

天然系抗菌剤 表1~2を参照

天然系防虫剤 昆虫病原細菌 (Bacillus
thuringiensis=BT菌) 産生
の殺虫性蛋白質 (BT剤)

1. A株=Bacillus thuringiensis
菌剤 (乾燥粉末)

2. B株=Bacillus thuringiensis
菌剤 (乾燥粉末)

3. C株=Bacillus thuringiensis
菌剤 (乾燥粉末)

農業用殺虫剤 市販のアドマイヤー水和
剤 (クロルニコチニル系)、
アグロスリン水和剤 (合

表2 抗菌試験スクリーニングに使用した
各種生薬と元植物一覧

生 薬 名	元 植 物 名
アシタバ (明日葉)	アシタバ
アマチャ (甘茶)	アマチャ
インチンコウ (茵陳蒿)	カワラヨモギ
エンメイソウ (延命草)	ヒキオコシ
オウゴン (黄こん)	コガネバナ
カンゾウ (甘草)	ウラルカンゾウ
ケイヒ (桂皮)	シンナモムム・カッシア
サイシン (細辛)	ウスバサイシン
ショウブコン (菖蒲根)	ショウブ
ブドウ葉 (葡萄葉)	ブドウ
タイム	タチジャコウソウ
チョウジ (丁子)	チョウジノキ
ボタンビ (牡丹皮)	ボタン
レモンガラス	レモンガラス
ワコウボク (和厚朴)	ホオノキ
シテイ (柿蒂)	カキ
タイソウ (大棗)	ナツメ
タクシャ (沢瀉)	サジオモダカ
アセンヤク (阿仙薬)	ガルビール
アマチャ (甘茶)	アマチャ
オウバク (黄柏)	キハダ
リョクチャ (緑茶)	緑茶

(注) 全て一丸ファルコス製

表1 試験に用いた天然系抗菌剤一覧

抗 菌 剤 種 類	商 品 名	略記号	備 考
動物系	キトサン	キトサン LL (焼津水産化学工業)	LL 粉 末
	◇	キトファイン (トスコ)	CHF ◇
	◇	Chitosan EL (焼津水産化学工業)	EL ◇
	絹セリシン	セリシンパウダー (一丸ファルコス)	SER 粉 末
植物系	タ ケ	チクジョ (一丸ファルコス)	CHI 溶剤抽出エキス
	◇	クマザサ ()	KUM ◇
	◇	モウソウチク ()	MOU ◇
	ワ サ ビ	ワサビパウダー (金印わさび)	WAS 粉 末
	ク ジ ン	クジン (一丸ファルコス)	KUJ 溶剤抽出エキス
	オウバク	オウバク ()	OBA ◇
	ソウハク	ソウハク ()	SOU ◇
	ホ ッ プ	ホップ ()	HOP ◇
	ア ロ エ	アロイン ()	ALO ◇
	ヒ ノ キ	ヒバパウダー (マキ商事)	HIP 粉 末
	◇	乳OIL-5520 ()	HIN 乳化液状
蛋白質orペプチド系	ナイシン (シグマ)	NIS 粉 末	
	プロタミン (鮭製) (和光純薬工業)	PRO ◇	
	プロザープ (ニチロ)	PRZ ◇	
その他アミノ酸系	Ｌ-シスチン (和光純薬工業)	CYS 粉 末	

(注1) 溶剤抽出物: 50%or100%メタノールまたはエタノール水溶液

	成ピレスロイド系)、オルトラン水和剤(有機リン系)を用いた。	BR-30L型(大洋工業製)により天然高分子加水分解処理及び天然高分子付与加工試験を行った。
天然高分子	羊毛ケラチン(JIS羊毛添付白布を還元法により溶解、透析後、プロテアーゼNLで加水分解して低分子量化した。)	液体クロマトグラフ
	絹フィブロイン(JIS絹添付白布を塩化カルシウムで溶解、透析後、プロテアーゼSで加水分解して低分子量化した。)	インテリジェントHPLCシステム/Gulliverシリーズ(日本分光工業製)
	コラーゲン(HCP M-15=コラーゲンの酵素加水分解物(新田ゼラチン製))	ガスクロマトグラフ
試験菌	黄色ぶどう状球菌(Staphylococcus aureus)	GC-14APTF(島津製作所製)
	保存番号及び機関(IFO12732・発酵研究所)	熱分解装置(JHP-22型キューリーポイントパイロライザー)(日本分析工業製)
	肺炎桿菌(Klebsiella pneumoniae)	フーリエ変換赤外分光光度計
	保存番号及び機関(IFO12277・発酵研究所)	JIR-5300型(日本電子製)
薬剤	2-メルカプトエタノール、尿素、塩化カルシウム	風合い計測装置
セルロース透析膜	セルロースチューブ24/32(分画分子量12,000~14,000、平面幅32mm)(Viskase社製)	KES-FB1、KES-FB2、KES-FB3、KES-FB4(カトーテック製)
	スペクトラボア(分画分子量3,500、平面幅45mm)(Spectrum社製)	走査型電子顕微鏡(SEM)
		T330型(日本電子製)
		引張試験機
		全自動糸強力試験機(ST-2000型)(敷島紡績製)
		顕微鏡TV画像撮影装置
		微細構造解析装置(明伸工業製)
		全自動真空熱処理機
		AV型(芦田製作所製)
		乾熱処理装置
		ヤマトファインオープン DF-41型(ヤマト科学製)
		マングル
		ニューマチックエアー加圧3Ton堅型パッダー(上野山機工製)

2-3-2 試験条件

試験条件① 天然高分子の分離精製

羊毛への天然系抗菌剤や防虫剤の固着に効果的な天然高分子として、過去の研究例¹⁾を参考に3種の蛋白質系物質を選定した。この天然高分子としては、羊毛ケラチン(略記号=WK)、絹フィブロイン(SF)、コラー

2-3 試験装置と試験条件

2-3-1 試験装置

恒温振とう培養装置(Bio-Shaker)

ゲン（CO）の酵素加水分解物を用いた。調製法はJIS添付白布の羊毛と絹を出発原料として図1～2の方法により溶解と透析処理した後、低分子量化する目的でプロテアーゼにより加水分解した。酵素加水分解条件については図1～2中に示した。なお、コラーゲンについては市販品を溶解して使用した。

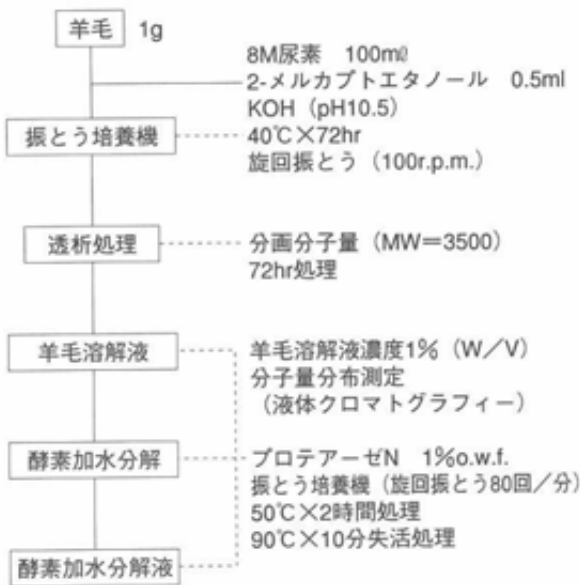


図1 羊毛ケラチン加水分解液調製法

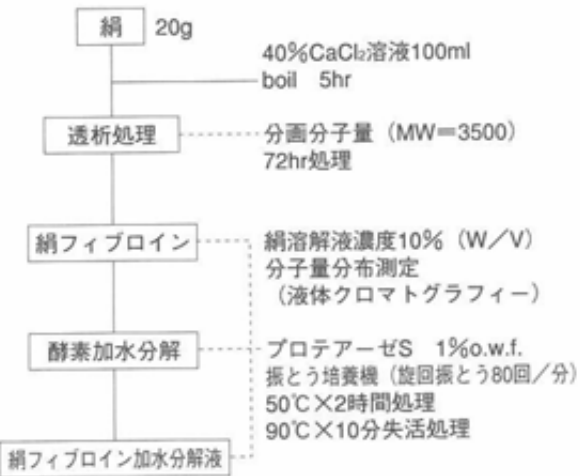


図2 絹フィブロイン加水分解液調製法

試験条件② 天然高分子の分子量分布測定

抗菌加工剤や防虫加工剤の固着用に用いた3種の天然高分子については、液体クロマトグラフィーのゲルろ過法で分子量分布を調べた。この分析条件を表3に示した。

表3 ゲルろ過クロマトグラフィーによる分子量分布測定条件

使用機器	液体クロマトグラフ (インテリジェントHPLCシステム/ Gulliverシリーズ)
測定条件	カラム：日本分光工業 (Biofine PO-700K-L) 溶 媒：20mM pH7 phosphate buffer 50mM KCl Flow rate：1.5ml/min Detector：280nm Sample Charge：300 μ l
M.W. Standard	67000：Bovine Serum Albumine 25000：Chymotrypsinogen A 12300：Cytochrome C 6500：Trypsin-inhibitor

試験条件③ 天然高分子の分析

羊毛に付与加工した天然高分子の存在確認分析は熱分解ガスクロマトグラフィーによった。方法は、試料をキューリーポイントパイロライザーで熱分解し、発生したガスをガスクロマトグラフで分析するもので、パイログラムピークの時間比較とパターンの違いから解析を行った。システム構成及び分析条件を図3及び表4に示した。

試験条件④ 天然系抗菌剤並びに防虫剤の分析

羊毛に付与加工した天然系抗菌剤や防虫剤の存在確認分析の別法としてFTIR（フーリエ変換赤外分光光度計）を用いて分析した。測定条件はATR法により、天然系抗菌剤や防虫剤を成膜した試料及び加工布を2cm×5cmの試料として測定し、得られたピークの差スペク

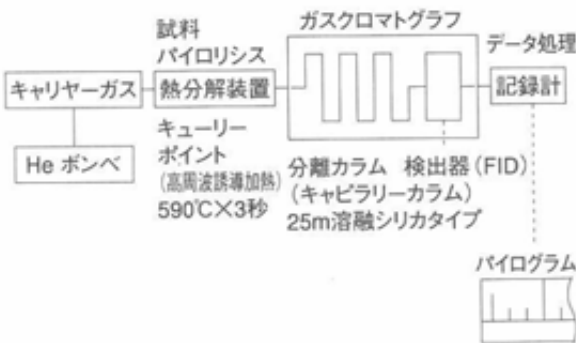


図3 熱分解ガスクロマトグラフ（Py-GC）のシステム構成

表4 熱分解ガスクロマトグラフィーによる
分析条件

分析装置：	ガスクロマトグラフ (GC-14APTF)
	(島津製作所製)
カラム	： 熔融シリカキャピラリーカラム (CBM10-M25)
	(島津製作所製)
カラム温度	： 50℃—270℃ (10℃/min)
キャリアーガス	： He (スプリット比1：50)
検出器	： FID
試料注入口及び検出器温度	： 200℃
試料	： 0.5mg
熱分解装置：	JHP-22型キューリーポイントパイロライザ
	(日本分析工業製)
熱分解時間	： 3秒
熱分解温度	： 590℃ (590℃ホイル使用)

トルを求めて羊毛への付着状態を明らかにした。

試験条件⑤ 抗菌並びに防虫加工前処理条件

天然高分子を利用して抗菌並びに防虫加工を施す前に、試料の表面を改質する目的で酵

素による前処理を行った。処理条件はプロテアーゼNLを濃度10%o.w.f.で浴比1：30、温度50℃で30分間振とう培養機（旋回振とう80回/分）を用いて行った。失活は90℃×15分とした。この前処理を行う目的は、羊毛繊維表面のエピキューティクル層への天然高分子の固着効率を上げるためである。

試験条件⑥ 天然高分子による抗菌並びに防虫加工処理条件

酵素による前処理を施した試料に対して、抗菌剤や防虫剤を吸尽法またはパッド法により付与加工した（加工試験フローを図4に、加工条件を表5に示した）。吸尽法による処理は、三角フラスコ中に試料と必要な薬剤

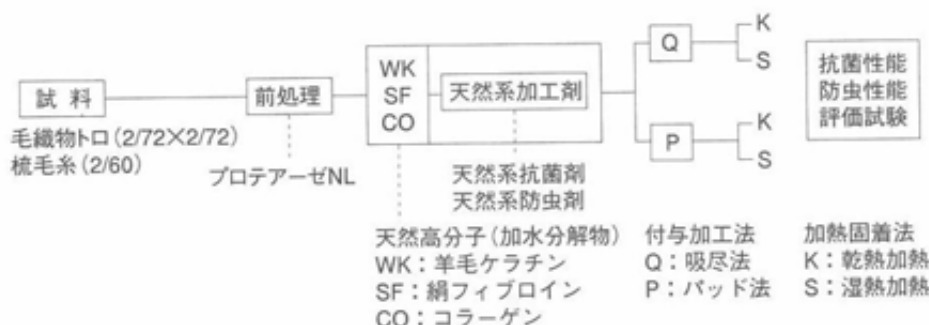


図4 天然系加工剤付与加工工程

表5 前処理及び付与加工条件

処 理 (略記号)	処 理 加 工 条 件
前 処 理	酵素（プロテアーゼNL） 5～20%o.w.f. 浴比：1：30 50℃×30分 振とう培養機（旋回振とう80回/分） 失活処理：90℃×10分
付与加工	天然高分子使用量：5～20%o.w.f. 天然系抗菌剤使用量：1～5%o.w.f. 浴比：1：30 50℃×30分 振とう培養機（旋回振とう120回/分）
	パッド法 (P) 天然高分子濃度：5～10%溶液 天然系抗菌剤濃度：1～5%溶液 ピックアップ率：80%（マングル絞率）
加熱固着	乾熱加熱法 (K) 90℃×30分
	湿熱加熱法 (S) バキューム6分 スチーム80℃×30分 バキューム6分

を添加した後、振とう培養機を用いて温度50℃で30分間、旋回振とう120回／分の条件で行った。パディング法による処理は、パッド浴に布を浸漬した後、マングルで絞り率80%（実測値）で付与する方法とした。

2-4 抗菌・防虫加工毛織物の性能評価試験法

評価試験法① 天然高分子付着量

付与加工条件の違いによる天然高分子付着量の違いについては、吸尽法またはパッド法による加工布の重量変化を絶乾により求めた。

評価試験法② 吸放湿性

付与加工条件の違いによる吸放湿性については、吸尽法またはパッド法による加工布を吸湿性では試料を絶乾した後、恒温恒湿試験室内で20℃ 65%R.H.における吸湿水分重量変化を調べた。放湿性については90%R.H.環境から20℃ 65%R.H.とした場合の放湿水分の重量変化を調べた。

評価試験法③ 強伸度

天然高分子を付与加工した羊毛糸の強伸度は、JIS L1095 7.5.1（定速伸長型）により測定（測定回数50回）した。

評価試験法④ 抱合力

天然高分子を付与加工した羊毛糸の抱合力は、蛙田式抱合力試験機（蛙田理研製）により荷重100g、回転数60r.p.m.、試験回数10回の条件で測定した。

評価試験法⑤ 抗菌性（定性法＝ハロー法）

天然系抗菌剤を付与加工した試料の抗菌性（ハロー法）については、JIS L1902により試験した。試験には黄色ぶどう状球菌と肺炎桿菌の2種類の細菌を用いた。

評価試験法⑥ 抗菌性（定量法＝SEKマーク認定試験法）

天然系抗菌剤を付与加工した試料の抗菌性のうち、SEKマーク認定の試験法については

菌数減少法のうちから浸漬法並びに振とう法を採用した。評価試験は、浸漬法の中の菌数測定法と振とう法の中のシェークフラスコ法によった。試験には黄色ぶどう状球菌と肺炎桿菌の2種類の細菌を用いた。また、計算式は次の二法によった。

菌数測定法

$$\text{増減値差} = \log (B/A) - \log (C/A)$$

A：未処理布に接種、直後に分散回収した分散液の生菌数

B：未処理布に接種、18時間培養後に分散回収した分散液の生菌数

C：加工布に接種、18時間培養後に分散回収した分散液の生菌数
SEK抗菌力評価基準：増減値差＝1.6以上

シェークフラスコ法

$$\text{減菌率}(\%) = [(A-B) / A] \times 100$$

A：生菌数（初発菌数）＝振とう前の生菌数

B：生菌数＝振とう後の生菌数

SEK抗菌力評価基準：減菌率＝26%以上

評価試験法⑦ 防虫性

天然系防虫剤を付与加工した試料の防虫性の評価については、JIS L1096 6.31に準じて試験した。害虫の幼虫としてはヒメカツオブシムシ並びにヒメマルカツオブシムシを用い、あらかじめ羊毛で飼育したものをそれぞれ体長及び活動力のそろったものを、1試験区画に5または10頭放虫して試験した。防虫加工剤の殺虫効果については、虫害による織物の減量率（%）を一定日数経過後に測定する方法により求めた。

評価試験法⑧ 風合い特性

抗菌・防虫加工毛織物の風合い変化については、KES-FBシステムを用いて計測した。結果については、未加工布と前処理のみ施した試料、三種類の天然高分子付与加工毛織物

で比較した。

評価試験法⑨ 抗菌・防虫加工羊毛の表面観察

繊維表面の変化を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

評価試験法⑩ 抗菌・防虫加工羊毛のFTIR分析

抗菌・防虫加工羊毛のFTIR赤外線吸収スペクトル分析は、ATR法により試料毛織物の表面を測定して差スペクトルを求めることにより繊維表面に付与加工した天然系加工剤と固着用天然高分子の付着状態を調べた。

評価試験法⑪ 抗菌・防虫加工羊毛の熱分解ガスクロマトグラフィー分析

抗菌・防虫加工羊毛に付着した加工物質の分析は、熱分解ガスクロマトグラフを用いる方法によって存在を確認した。

評価試験法⑫ 耐久性試験

抗菌・防虫加工羊毛の耐久性については、JIS L0217-103法により繰り返し洗濯5～10回後の抗菌性や防虫性について試験した。評価はハロー法、菌数測定法並びにシェークフラスコ法により洗濯試験前と比較した。

3. 試験結果

3-1 抗菌・防虫加工剤固着用天然高分子の特性試験

3-1-1 固着用天然高分子の分子量分布測定結果

抗菌・防虫加工に用いた固着用天然高分子については、できる限り羊毛繊維表面またはスケール間隙に限定した加工を施す目的で加水分解の程度を調節して、分子量をそろえた (概念図：図5)。三種類の天然高分子の分子量分布を測定した結果、天然高分子のR.Tは得られたピークからそれぞれWK=37.6min、SF=43.2、43.3、48.8min、CO=35.5minで、検量線 (図6) から分子量はWK=22000、SF=18000、12300、6000、CO=29000であ

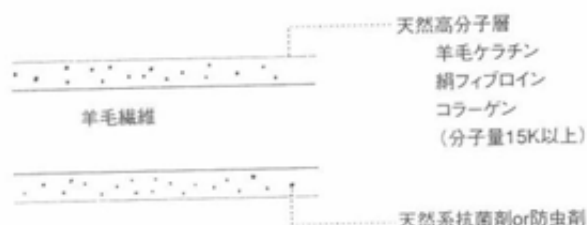


図5 天然系加工剤による羊毛加工概念図

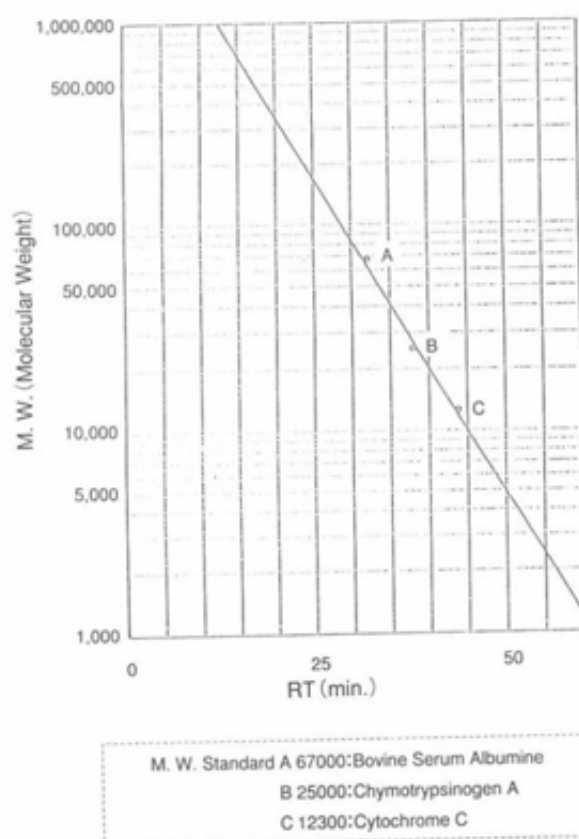


図6 分子量分布検量線

ることが判明した。

3-1-2 付与加工条件と吸放湿性測定結果

付与加工条件の違いによる吸湿性について

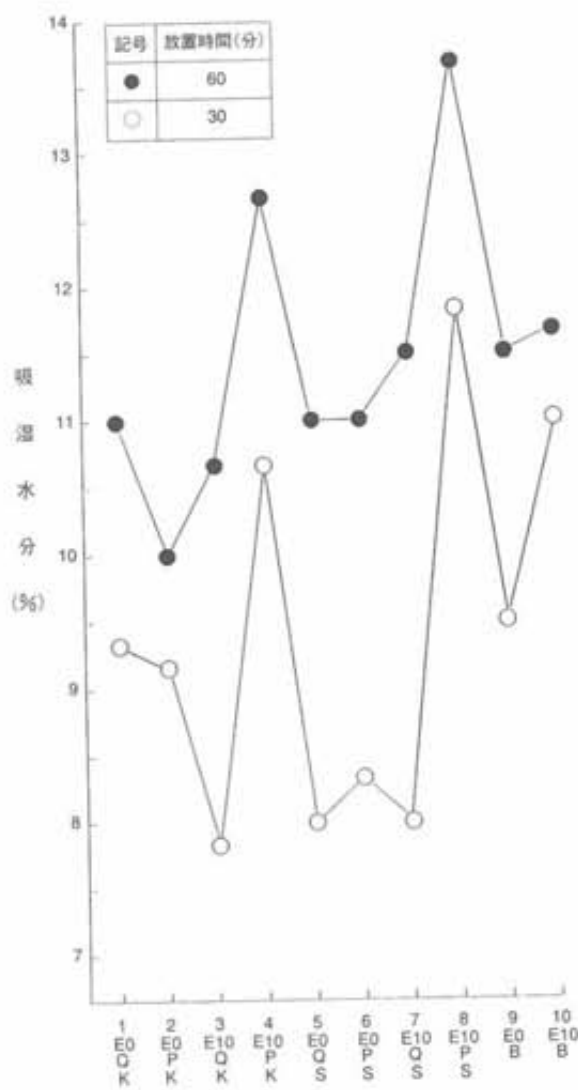
表6 天然高分子付与加工条件と吸湿性との関係

処 理 条 件	吸湿性への寄与割合		
付着率 (E10・PS) (%)	コラーゲン 4.0	羊毛ケラチン 4.4	絹フィブロイン 4.7
前処理法	E0 酵素なし	<	E10 酵素10%
付与加工法	Q 吸尽	<	P パディング
固着加熱法	K 乾熱	<	S 湿熱

調べた結果は表6、図7のとおりで、絹フィブロインを付与加工した毛織物の吸湿性が最も大きく、以下、羊毛ケラチン、コラーゲンの順であった。また、放湿性について測定した結果は図8のとおりで、Blankと比べて3種類の天然高分子とも放湿性が高いことが分かった。

3-1-3 付与加工条件と天然高分子付着量

付与加工条件の違いによる天然高分子付着量を測定した結果、表7のとおりで付着量は絹フィブロインを酵素処理した試料にパッド法により付与し、湿熱加熱した場合が最も大きいことが判明した。



(注意1) 放置環境：20℃、65%R.H
(注意2) 天然高分子：絹フィブロイン

図7 天然高分子付与加工毛織物の吸湿性比較

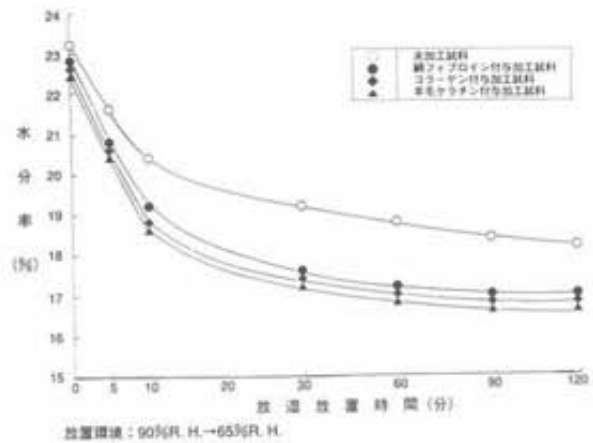


図8 天然高分子付与加工ウールの放湿水分率比較

表7 付与加工条件の違いによる天然高分子付着量

天然高分子種類	前処理 Eo (無し) E10 (有り)	付与加工法 O (吸尽法) P (パッド法)	付着率 (%)
WK	Eo	Q	2.93
		P	3.86
	E10	Q	4.35
		P	4.38
SIF	Eo	Q	2.62
		P	2.70
	E10	Q	3.78
		P	4.68
HCP	Eo	Q	3.17
		P	3.42
	E10	Q	3.05
		P	3.93

(注1) 固着加熱条件：湿熱加熱 (S)
(注2) 天然高分子濃度：WK = 2.63%sol.
SIF = 3.85%sol.
HCP = 5.00%sol.
(注3) 付与加工濃度：パッド法 = 5%
吸尽法 = 50%o.w.f.

3-1-4 天然高分子付与加工における強伸度への影響

三種類の天然高分子を羊毛糸 (2/60) に対して吸尽法により付与加工し、強力と伸度の変化を比較した。この結果、三種類ともBlankと比較して強伸度が平均10%程度増加することが明らかになった (表8)。このうち、強力については最も増加する天然高分子種類は、

表8 天然高分子付与加工羊毛糸の強伸度比較

試料	強力 (g)	伸度 (%)
Blank (E10)	225.0	25.4
E10/WK/QS	254.0	27.4
E10/SF/QS	251.7	28.6
E10/CO/QS	232.2	29.1

(注1) 試料：梳毛糸2/60

(注2) 天然高分子付与加工量：20%o.w.f.

WK：羊毛ケラチン

SF：絹フィブロイン

CO：コラーゲン

羊毛ケラチンで以下、絹フィブロイン、コラーゲンの順で、伸度についてはこの逆であった。

3-1-5 天然高分子付与加工における抱合力への影響

三種類の天然高分子を羊毛糸（2/60）に対して吸尽法により付与加工し、抱合力の違いを比較した。この結果、Blankと比較して最も優れている天然高分子は羊毛ケラチンで、以下、絹フィブロイン、コラーゲンの順であ

表9 天然高分子付与加工羊毛糸の抱合力試験比較

試料	平均抱合力 (回)
Blank (E10)	195
E10/WK/QS	272
E10/SF/QS	245
E10/CO/QS	213

(注1) 試料：梳毛糸2/60

(注2) 天然高分子付与加工量：20%o.w.f.

WK：羊毛ケラチン

SF：絹フィブロイン

CO：コラーゲン

った（表9）。

3-1-6 天然高分子付与加工における風合い特性変化

三種類の天然高分子を毛織物（2/72×2/72）に対してパッド法により付与加工し、KESにより風合い特性を比較した結果、FUKURAMIとSHINAYAKASAにおいて大きな数値が得られ、風合いの向上が認められた（表10）。

表10 天然系抗菌・防虫加工剤固着用天然高分子が風合いに与える影響

KES Evaluation	付与加工天然高分子並びに付与加工条件				
	Blank (未加工)	Blank (前処理：E10)	E10・WK・PS	E10・SF・PS	E10・CO・PS
KOSHI	6.6971	6.1622	6.0364	6.1113	6.2536
HARI	7.3165	6.7080	6.5701	6.7546	7.0644
FUKURAMI	4.7196	5.1654	5.6267	5.9017	5.4144
SHARI	4.9649	4.7154	4.5457	3.9348	4.2653
KISHIMI	4.0945	3.8645	3.9995	4.1089	3.8700
SHINAYAKASA	3.5026	4.0566	4.2186	4.1950	3.6639

(注1) 婦人外衣用薄地

(注2) 天然高分子種類：WK＝羊毛ケラチン、SF＝絹フィブロイン、CO＝コラーゲン（いずれも加水分解物）

3-2 天然系加工剤による抗菌性能の評価試験結果

3-2-1 ハロー法による抗菌活性の評価結果

抗菌活性評価法のうちA型（溶出型）の加工薬剤による試料の評価に適するとされるJIS L1902（ハロー法）により、試験に用いた多くの天然物による加工効果の評価を行った。試験菌には、黄色ぶどう状球菌

（*Staphylococcus aureus*）並びに肺炎桿菌（*Klebsiella pneumoniae*）を用いた。この結果、大きな阻止帯（ハロー）を形成する加工剤はほとんどなく、最大でも5mm程度であった。また、他の報告^{2) 3)}にもみられる方法として寒天培地上に置いた試料下に形成されたハローについても全て評価した。この結果は表11～12のとおりで、多くの試料でハローが認め

表11 抗菌試験によるハロー形成結果 (1)

抗菌剤種類	固着用 天然高分子	試験菌種類	
		Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
Blank	---	×	×
Blank (E10)	---	×	×
キトサンLL	WK	○	△
	SF	○	△
	CO	○	○
キトファイン	WK	○	×
	SF	○	×
	CO	○	×
チクジョ	WK	○	×
	SF	○	×
	CO	○	△
クマザサ	WK	○	△
	SF	○	○
	CO	×	○
モウソウチク	WK	×	×
	SF	△	×
	CO	△	△
ワサビ	WK	○	△
	SF	△	○
	CO	○	○
ソウハク	WK	×	△
	SF	△	△
	CO	○	△
オウバク	WK	×	△
	SF	×	○
	CO	×	×
アロイン	WK	○	○
	SF	○	△
	CO	○	○

(注1) 試験方法：JIS L1902（繊維製品の抗菌試験法）

(注2) 全て前処理（E10：プロテアーゼNL10%o.w.f.）
後の試料に付与加工(注3) WK：羊毛ケラチン、SF：絹フィブロイン、
CO：コラーゲン（3種とも加水分解物）

(注4) 抗菌剤付与加工法：パッド法＝5%

(注5) 固着加熱条件：湿熱加熱（S）＝80℃×30分

られたが、試料片の大きさにプラスして形成したもの（ハローの幅の平均＝0～1mm）を○印で示した。また、試料片の大きさから1/2のハロー幅までを△印で示し、それ以下を×印で表示した。この結果から、試験に用いた天然加工剤の多くがB型（非溶出型）と推定された。

3-2-2 菌数測定法による抗菌活性の評価結果

菌数測定法は、繊維製品衛生加工協議会（現：繊維製品新機能評価協議会）が抗菌防

表12 抗菌試験によるハロー形成結果 (2)

抗菌剤種類	固着用 天然高分子	試験菌種類	
		Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
Blank	---	×	×
Blank (E10)	---	×	×
クジン	WK	○	○
	SF	○	△
	CO	○	○
ホップ	WK	○	△
	SF	○	○
	CO	○	○
ヒノキチオール （乳液）	WK	○	○
	SF	○	○
	CO	○	○
ヒノキチオール （パウダー）	WK	○	○
	SF	○	○
	CO	○	○
L-システイン	WK	△	△
	SF	△	△
	CO	△	△
硫酸プロタミン （錠製）	WK	○	○
	SF	○	○
	CO	○	○
ナイシン	WK	○	○
	SF	○	○
	CO	○	○

(注1) 試験方法：JIS L1902（繊維製品の抗菌試験法）

(注2) 全て前処理（E10：プロテアーゼNL10%o.w.f.）
後の試料に付与加工(注3) WK：羊毛ケラチン、SF：絹フィブロイン、
CO：コラーゲン（3種とも加水分解物）

(注4) 抗菌剤付与加工法：パッド法＝5%

(注5) 固着加熱条件：湿熱加熱（S）＝80℃×30分

臭加工製品のSEKマークを認定する際に採用している定量評価法の一つである。そして、この方法は主にA型（溶出型）加工薬剤で処理した繊維製品の効力評価に適用できるとしており、SEKでは増減値差1.6以上を加工効果の基準値の一つの目安としている。試験菌には、黄色ぶどう状球菌（Staphylococcus aureus）並びに肺炎桿菌（Klebsiella pneumoniae）を用いた。結果については表13～19のとおりで、ハロー法による試験結果と同様、試験に用いた天然系加工剤の多くがB

表13 各種天然物の抗菌性試験結果

抗菌性天然物	加工条件	試験菌種類	
		Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
Blank	---	0	0
Blank	E10	0	0
キトサン (キトサンEL)	E10・SF・PS	0	0.15
キトサン (キトファイン)	E10・SF・PS	0	0.56
チクジョ	E10・SF・PS	0	0.56
クマザサ	E10・SF・PS	0	0.02
モウソウチク	E10・SF・PS	0.39	0.46
ワサビ	E10・SF・PS	0.63	0.07
ソウハク	E10・SF・PS	0.04	0.75
オウバク	E10・SF・PS	2.03	0.46
アロイン	E10・SF・PS	1.10	0.62
クジン	E10・SF・PS	0.39	0.21
ホップ	E10・SF・PS	1.33	0.47
システイン	E10・SF・PS	0	0.63
ヒノキチオール (乳液)	E10・SF・PS	2.87	2.48
ヒノキチオール (乳液)	E10・CO・PS	1.40	2.50
ヒノキチオール (パウダー)	E10・SF・PS	0.75	0.33
ヒノキチオール (パウダー)	E10・CO・PS	0.71	0.77

(注1) 試験方法：菌数測定法（SEK法）

(注2) 増減値差1.6以上で有効

型（非溶出型）であると推定されるため、抗菌活性の大きなものは少ない結果であった。結果として、比較的増減値差の大きな加工剤は、ヒノキチオール（乳液）、プロタミン、オウバク、ボタンビ、ショウブコン、緑茶エキス等で、いずれもSEK基準値の1.6をクリアしていた。

最近では、この菌数測定法に効力評価上改良すべき問題点があるためSEKでも増減値差が3.0を有効とする意見もある。⁴⁾

3-2-3 シェークフラスコ法による抗菌活性の評価結果

シェークフラスコ法は、繊維製品衛生加工

協議会（現：繊維製品新機能評価協議会）が抗菌防臭加工製品のSEKマークを認定する際に採用している定量評価法である。そして、この方法は主にB型（非溶出型）加工薬剤で処理した繊維製品の効力評価に適用できる。SEKでは減菌率（%）が26%以上を加工効果の基準値の目安としている。試験菌には、黄色ぶどう状球菌（Staphylococcus aureus）並びに肺炎桿菌（Klebsiella pneumoniae）を用いた。試験結果は表15～22のとおりで、減菌率26%以上の抗菌活性を示した天然系加工剤がいくつか判明した。生薬の場合、2種類の試験菌とも減菌率26%以上を示した加工剤は、植物エキスのカンゾウ、ケイヒ、サイシン、ショウブコン、タイム、ボタンビ、緑茶エキス等であることが明らかになった（表14）。さらに、天然高分子を利用して付与加工した試料の抗菌活性についても評価した（表15～18）。この他、抗菌剤濃度の違いによる加工試料の抗菌性についても評価した。結果から5%程度は必要と推定された（表19）。また、蛋白質やペプチド系の場合には、プロタミンやナイシンが基準値以上であった（表20～21）。最近では、このシェークフラスコ法にも効力評価について改良すべき問題点があるとされている⁵⁾。

3-3 抗菌加工耐久性試験結果

抗菌加工試料の耐久性については、耐洗濯性試験を行って評価した。この方法が加工前後の比較試験であるため、できるだけ抗菌活性が高い天然系抗菌剤としてプロタミンを試験用に選定した。付与加工条件はパッド法を採用してプロタミンを濃度5%で3種類の天然高分子の加水分解物（WK、SF、CO）を用いて毛織物に湿熱で付与加工した。そして、JIS L0217（105法）に準じて洗濯5及び10回

表14 各種植物エキス付与加工布の抗菌活性試験結果

植物エキス名	抽出溶媒	滅菌率(%)		植物エキス名	抽出溶媒	滅菌率(%)	
		S.A.	K.P.			S.A.	K.P.
アシタバ	A	-4.2	12.1	ショウブコン	A	20.0	69.8
	B	-4.2	21.2		B	26.7	83.7
アマチャヅル	A	-27.6	-15.2	シティ	A	0	35.3
	B	-17.0	12.1		B	15.4	23.5
アマチャ	A	-5.3	0	タイム	A	26.7	60.5
	B	15.8	28.6		B	44.0	34.9
アセンヤク	A	14.3	47.2	タイソウ	A	15.4	29.6
	B	-21.4	15.7		B	23.1	45.9
インチコウ	A	-17.0	-3.0	タクシャ	A	-15.4	35.3
	B	4.2	36.4		B	-7.7	29.4
エンメイソウ	A	2.1	27.3	チョウジ	A	20.0	9.3
	B	-17.0	-3.0		B	37.3	2.3
オウゴン	A	21.2	25.6	ブドウ葉	A	5.3	0
	B	4.5	53.5		B	0	21.4
カンゾウ	A	94.7	58.1	ボタンビ	A	54.7	51.2
	B	26.7	79.1		B	80.0	16.3
ケイヒ	A	6.7	25.6	レモンガラス	A	-15.4	8.0
	B	44.0	39.5		B	55.4	20.0
サイシン	A	33.3	32.6	ワコウボク	A	23.1	32.0
	B	52.0	46.5		B	23.1	20.0

(注1) 試料：毛織物2gに植物エキス（固形分濃度1%）3mlを付与加工

(注2) 抽出溶媒：A=100%メチルアルコール、B=50%メチルアルコール

(注3) 抗菌試験方法：シェークフラスコ法

(注4) 試験菌：S.A.=Staphylococcus aureus、K.P.=Klebsiella pneumoniae

表15 天然系抗菌剤による抗菌加工試料の抗菌性評価結果

1. 試料

No.1：E10/WK/カン/PS

No.2：E10/SF/カン/PS

No.3：E10/CO/カン/PS

天然系抗菌剤：カンゾウ

2. 試験結果

(1) Halo法（繊維製品の抗菌性試験法：JIS L 1902）

試験菌種		Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
菌濃度（個/ml）		3.25×10^6	6.25×10^6
Haloの幅（mm）	No.1	0	0
	No.2	0	0
	No.3	0	0

(2) 菌数測定法（SEK法）

試験菌種		Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数（個）		6.3×10^5	2.3×10^5
増減値差	No.1	0.2	0.3
	No.2	1.1	0.4
	No.3	1.1	0.6

(注) 増減値差1.6以上で有効

(3) シェークフラスコ法（SEK法）

試験菌種		Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数（個）		1.6×10^5	2.8×10^5
滅菌率（%）	No.1	6	50.8
	No.2	32	57.1
	No.3	54	57.1

(注) 滅菌率26%以上で有効

表16 天然系抗菌剤による抗菌加工試料の抗菌性評価結果

1. 試料

No.1：E10/WK/ボタンビ/PS

No.2：E10/SF/ボタンビ/PS

No.3：E10/CO/ボタンビ/PS

天然系抗菌剤：ボタンビ

2. 試験結果

(1) Halo法（繊維製品の抗菌性試験法：JIS L 1902）

試験菌種		Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
菌濃度（個/ml）		3.25×10^6	6.25×10^6
Haloの幅（mm）	No.1	0	0
	No.2	0	0
	No.3	0	0

(2) 菌数測定法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	6.3×10^5	2.3×10^5
増減値差	No.1	1
	No.2	1
	No.3	0.6

(注) 増減値差1.6以上で有効

(3) シェークフラスコ法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	1.6×10^5	2.8×10^5
減菌率(%)	No.1	8
	No.2	18
	No.3	26

(注) 減菌率26%以上で有効

表17 天然系抗菌剤による抗菌加工試料の抗菌性評価結果

1. 試料

No.1: E10 / WK / ショウ / PS

No.2: E10 / SF / ショウ / PS

No.3: E10 / CO / ショウ / PS

天然系抗菌剤: ショウブコン

2. 試験結果

(1) Halo法 (繊維製品の抗菌性試験法: JIS L 1902)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
菌濃度(個/ml)	3.25×10^6	6.25×10^6
Haloの幅(mm)	No.1	0
	No.2	0
	No.3	0

(2) 菌数測定法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	6.3×10^5	2.3×10^5
増減値差	No.1	0.5
	No.2	1.2
	No.3	1.0

(注) 増減値差1.6以上で有効

(3) シェークフラスコ法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	1.6×10^5	2.8×10^5
減菌率(%)	No.1	0
	No.2	0
	No.3	-20

(注) 減菌率26%以上で有効

表18 天然系抗菌剤による抗菌加工試料の抗菌性評価結果

1. 試料

No.1: E10 / WK / GT / PS

No.2: E10 / SF / GT / PS

No.3: E10 / CO / GT / PS

天然系抗菌剤: 緑茶エキス (GT)

2. 試験結果

(1) Halo法 (繊維製品の抗菌性試験法: JIS L 1902)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
菌濃度(個/ml)	2.3×10^6	3.1×10^6
Haloの幅(mm)	No.1	0
	No.2	0
	No.3	0

(2) 菌数測定法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	6.3×10^5	2.3×10^5
増減値差	No.1	1.0
	No.2	0.5
	No.3	1.7

(注) 増減値差1.6以上で有効

(3) シェークフラスコ法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	3.4×10^5	4.6×10^5
減菌率(%)	No.1	42.6
	No.2	32.4
	No.3	62.2

(注) 減菌率26%以上で有効

表19 天然系抗菌加工剤濃度の違いによる抗菌加工試料の抗菌性評価結果

植物性抗菌剤種類	オウバク	ホップ
接種菌数(個)	5.6×10^5	
増減値差	付与濃度 5%	4.8
	◇ 2.5%	4.1
	◇ 0.5%	0.6

(注1) 評価試験法: 菌数測定法 (SEK法)

(注2) 試験菌種: Staphylococcus aureus

(注3) 増減値差1.6以上で有効

表20 天然系抗菌剤による抗菌加工試料の
抗菌性評価結果

1. 試料

No.1 : E10 / WK / NIS / PS
No.2 : E10 / SF / NIS / PS
No.3 : E10 / CO / NIS / PS
天然系抗菌剤：ナisin (NIS)

2. 試験結果

(1) 菌数測定法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	6.7×10^5	2.8×10^5
増減値差	No.1	2.7
	No.2	0.1
	No.3	2.7

(注) 増減値差1.6以上で有効

(2) シェークフラスコ法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	1.3×10^5	1.3×10^5
減菌率 (%)	No.1	31.0
	No.2	4.8
	No.3	33.3

(注) 減菌率26%以上で有効

表21 天然系抗菌剤による抗菌加工試料の
抗菌性評価結果

1. 試料

No.1 : E10 / WK / PRO / PS
No.2 : E10 / SF / PRO / PS
No.3 : E10 / CO / PRO / PS
天然系抗菌剤：プロタミン (PRO)

2. 試験結果

(1) Halo法 (繊維製品の抗菌性試験法：JIS L 1902)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
菌濃度(個/ml)	2.1×10^6	1.7×10^6
Haloの幅 (mm)	No.1	3.5
	No.2	2.5
	No.3	3.0

(2) 菌数測定法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	6.3×10^5	2.3×10^5
増減値差	No.1	7.8
	No.2	5.7
	No.3	3.5

(注) 増減値差1.6以上で有効

(3) シェークフラスコ法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	2.3×10^5	3.5×10^5
減菌率 (%)	No.1	100
	No.2	100
	No.3	100

(注) 減菌率26%以上で有効

後の抗菌活性を調べた。この結果を表22-1、22-2に示した。結果から、蛋白質系の硫

表22-1 天然系抗菌剤による抗菌加工試料の
耐久性評価結果

1. 試料

No.1 : E10 / WK / PRO / PS (5)
No.2 : E10 / SF / PRO / PS (5)
No.3 : E10 / CO / PRO / PS (5)
天然系抗菌剤：プロタミン (PRO)
耐久性試験法：洗濯試験 (JIS L 0217 105法) 5回

2. 試験結果

(1) 菌数測定法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	5.1×10^5	4.5×10^5
増減値差	No.1	0.55
	No.2	0.58
	No.3	0.56

(注) 増減値差1.6以上で有効

(2) シェークフラスコ法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	1.6×10^5	1.6×10^5
減菌率 (%)	No.1	58.1
	No.2	40.7
	No.3	51.2

(注) 減菌率26%以上で有効

表22-2 天然系抗菌剤による抗菌加工試料の
耐久性評価結果

1. 試料

No.1 : E10 / WK / PRO / PS (10)
No.2 : E10 / SF / PRO / PS (10)
No.3 : E10 / CO / PRO / PS (10)
天然系抗菌剤：プロタミン (PRO)
耐久性試験法：洗濯試験 (JIS L 0217 105法) 10回

2. 試験結果

(1) 菌数測定法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	6.7×10^5	2.8×10^5
増減値差	No.1	0.15
	No.2	-0.01
	No.3	0.44

(注) 増減値差1.6以上で有効

(2) シェークフラスコ法 (SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	1.6×10^5	2.8×10^5
減菌率 (%)	No.1	0
	No.2	18.0
	No.3	6.0

(注) 減菌率26%以上で有効

酸プロタミンを天然高分子を固着剤として応用すれば洗濯10回後でも抗菌活性は、シェークフラスコ法においては黄色ぶどう状球菌の場合、減菌率=6~18%、肺炎桿菌の場合=21~48%と、大きな活性の低下が認められないことが明らかになり、十分実用となる加工法であると考えられる。

3-4 BT剤による防虫加工毛織物の評価試験結果

BT剤（結晶のSEM像（写真1））を付与加工した毛織物の防虫効果を調べた結果を表23、24に示した。結果から、ヒメカツオブシムシ

に対する防虫性は3種類の比較的低毒性とされる農薬に近い効果があることが確認できた。

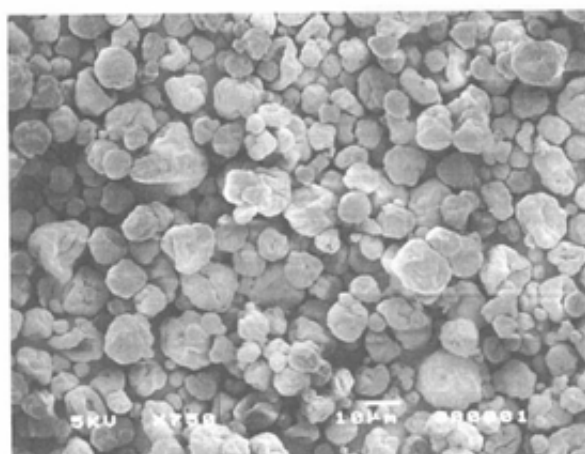


写真1 BT剤の電子顕微鏡像（×750）

表23 殺虫性蛋白質（*Bacillus thuringiensis*=BT製剤）による毛織物の防虫効果試験

供試殺虫薬剤 (商品名)	有効成分 一般名等	処理量 (W/W%)	布重量 (mg)			減量率 (%)		穴評価
			放虫前	12日後	18日後	12日後	18日後	
コントロール (未加工)	-----	---	29.7	21.3	17.2	28.3	42.1	D
クロロニコチル系 (アドマイヤー水和剤)	イミダクロプリド	0.70	33.5	32.9	32.0	1.8	4.5	A
合成ピレスロイド系 (アグロスリン水和剤)	シベルメトリン	0.70	35.0	—	33.4	—	4.6	A
有機リン系 (オルトラン水和剤)	アセフェート	0.70	32.9	—	32.3	—	1.8	C
BT剤	A株 (乾燥物)	1.50	33.3	32.8	32.6	1.5	2.1	A
BT剤	B株 (乾燥物)	1.50	35.0	34.4	32.6	1.7	6.9	C

(注1) 供試害虫：ヒメカツオブシムシ

(注2) 試験方法：試料布（25mm×12.5mm）に供試薬剤水溶液を付与し、プラスチック製シャーレ（直径5cm）に入れ、1シャーレ当り5頭の供試害虫を放虫した。

(注3) 試験環境：温度25℃、湿度65%、暗黒下

(注4) 穴評価法：IWS法

(A：検出可能な損傷なし、B：糸あるいは繊維が部分的に切断、C：少量の小さな穴、D：幾つかの大きな穴)

3-5 抗菌・防虫加工羊毛のFTIR赤外線吸収スペクトル分析結果

加工した毛織物の表面を分析して差スペクトルを求め、繊維表面に付与加工した天然系加工剤と固着用天然高分子の付着状態を調べた結果から比較的シャープな吸収が得られた試料（WKによりHINを付与加工）を図9に示

した。結果から、羊毛表面の加工剤付着が確認できた。

3-6 抗菌・防虫加工羊毛の熱分解ガスクロマトグラフィー分析結果

抗菌・防虫加工羊毛を熱分解ガスクロマトグラフィー分析した結果を図10~15に示した。

表24 BT菌体による毛織物の防虫効果試験

固着用天然高分子	BT菌体添加量(%)	食害抑制指数(%)
WK	1	76.6
	8	79.3
SF	1	27.2
	8	54.1
CO	1	76.9
	8	67.5

(注1) 供試害虫：ヒメマルカツオブシムシ

(注2) BT剤：C株

(注3) 試験方法：試料布（JIS羊毛添付白布：25×25mm）にパッド法により、固着剤10%、BT菌剤1または8%、90℃×30分乾熱加熱し、プラスチック製シャーレ（直径4.5cm）に入れて、1シャーレ当り10頭の供試害虫を放虫した。

(注4) 試験環境：温度25℃、湿度65%、暗黒下、35日後

(注5) 食害抑制指数：対照区と試験区の食害量の差を、対照区の食害量で除したものの。

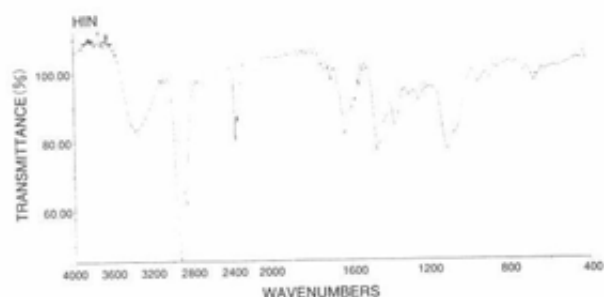


図9 ヒノキチオールのFTIRスペクトル

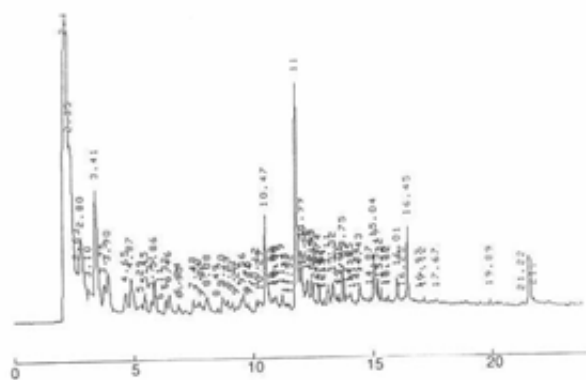


図10 未加工ウールのパイログラム

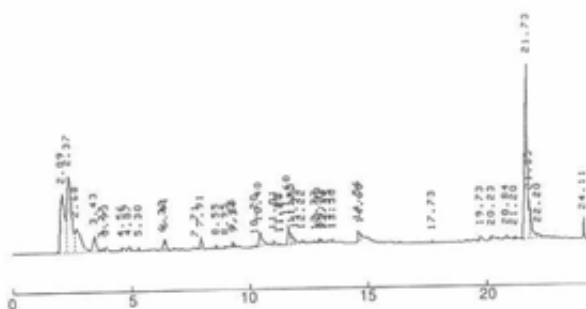


図11 天然高分子（絹フィブロイン）のパイログラム

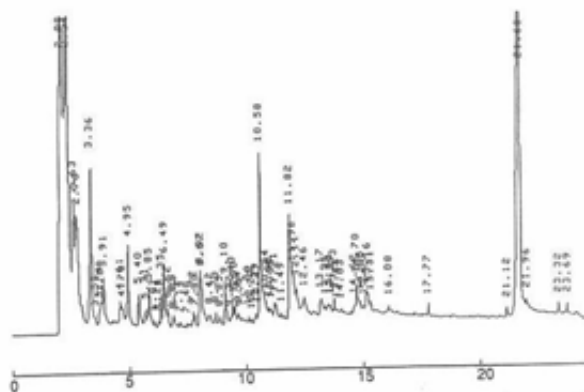
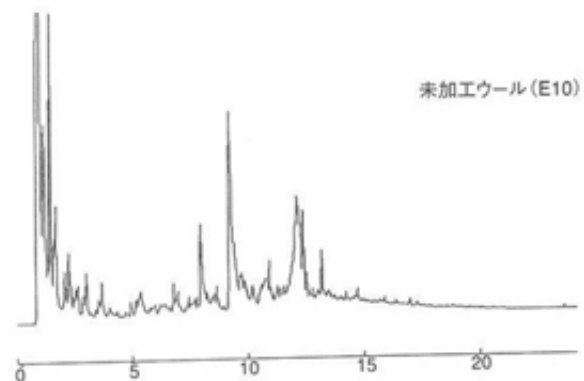
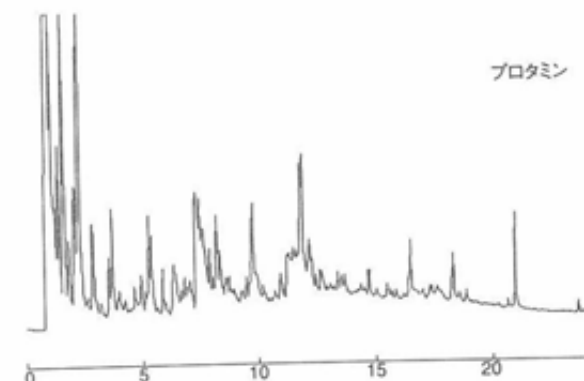


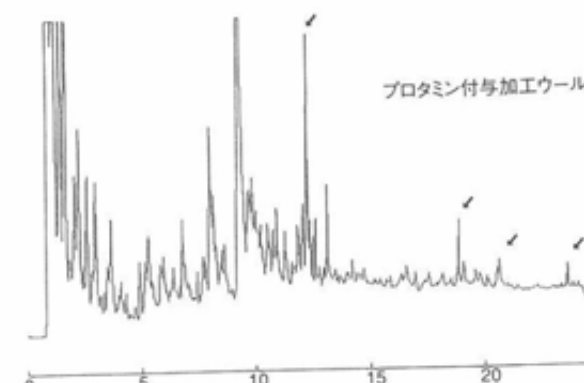
図12 天然高分子付上加エウールのパイログラム天然高分子：絹フィブロイン



未加工ウール (E10)



プロタミン



プロタミン付与加工エウール

図13 天然系抗菌剤付与加工ウールの熱分解ガスクロパイログラム（固着用天然高分子：WK）

これらの結果から、羊毛への天然系加工剤の付着を確認できた。

天然高分子を用いて防虫加工を施すことに

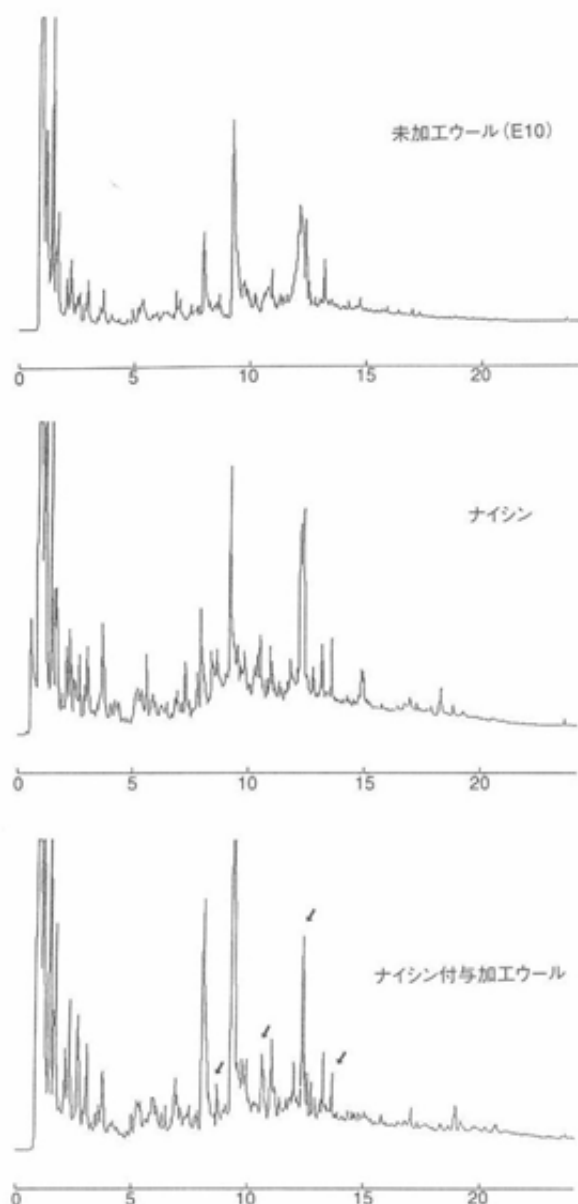


図14 天然系抗菌剤付与加工ウールの熱分解
ガスクロピログラム
(固着用天然高分子：WT)

よる耐久性向上効果の確認試験については、天然高分子を使用しないでBT剤による防虫加工試料を作成し、洗濯試験10回後に熱分解ガスクロマトグラフ分析を行った。この結果を図16に示したが、未加工羊毛のパイログラムと一致しており、洗濯10回により完全にBT剤が脱落したと推定された。しかし、天然高分子を併用した試料ではBT剤が検出された。

3-7 抗菌・防虫加工羊毛の表面観察像

加工繊維の表面を走査型電子顕微鏡

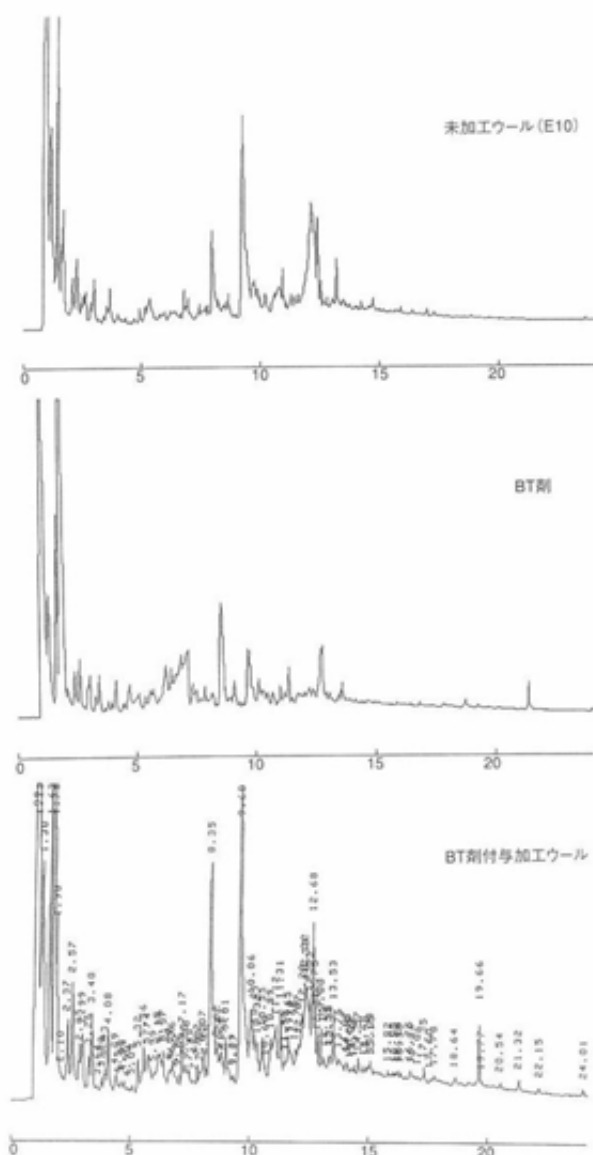


図15 BT剤付与加工ウールの熱分解ガスクロマトグラム

(SEM)により観察した結果を写真2~3に示した。天然高分子を用いた加工ではWK、SF、

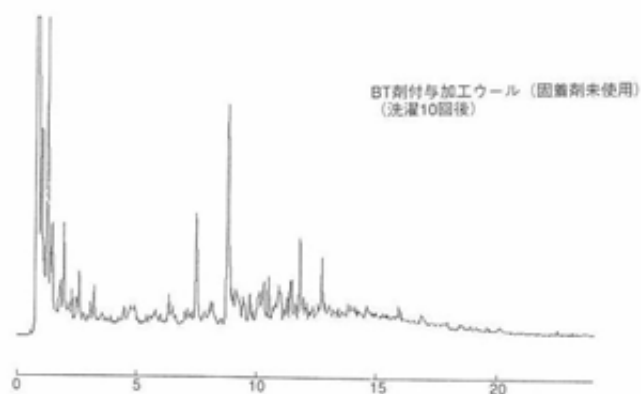


図16 BT剤付与加工ウール（洗濯10回後）
の熱分解ガスクロピログラム

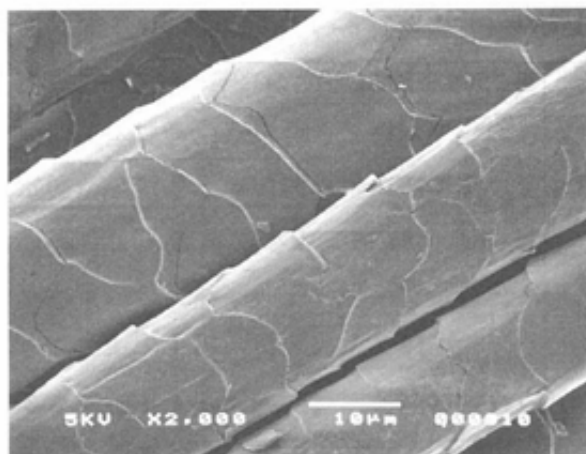


写真2 未加工ウール

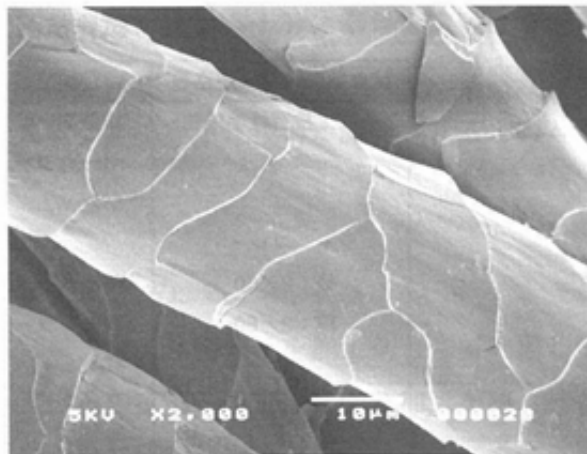


写真3 天然高分子付与加工ウール
天然高分子：絹フィブロイン

COとも繊維表面は平滑で、一般の樹脂加工による場合と比較しても表面が平滑で、風合い変化が少ない加工法と思われる。

4. 天然系抗菌・防虫加工剤の実用化試験

前述の試験結果を応用して、実用化試験を試みた。試作した毛織物は2点で、一点は糸で加工して製織した糸加工織物、もう一点は反物に加工を施した後加工織物である。糸への加工はチーズ染色機を利用して、染色後に天然系抗菌剤であるボタンピリキッドMを羊毛ケラチンの加水分解物で付与加工した。また、後加工毛織物については、液流染色機により染色終了後、染色機中に天然系抗菌剤であるプロタミン（実用化試験のため、食品用保存剤プロザープを使用）と天然系防虫加工剤のBT剤並びにコラーゲンの加水分解物を投入して吸尽法により付与加工した。加工条件の詳細については、表25に示した。

5. 結果の考察

以上、天然高分子と天然系加工剤による抗菌・防虫加工法の研究結果について述べたが、以下順に試験結果を考察する。

5-1 天然高分子付与加工効果

天然高分子は一般に分子量が大きく、羊毛繊維の表面近くに効率よく付与加工するためには何らかの工夫を必要とした。そこで、繊維表面のキューティクル表面を改質するために酵素（プロテアーゼ）処理を施すとともに、天然高分子をできる限り繊維表面に限定して強く結合させるために、天然高分子を酵素で加水分解して固着用バインダーとして使用した。この理由としては、分子量が15,000以下の天然高分子の加水分解物では羊毛繊維の内部に浸透してしまう可能性がある。分子量と羊毛内部への浸透性との関係については、以前から二つの意見があったが、最近ではある程度の分子量の高分子物質でも羊毛内部に浸透して吸着されるとした説が支持されている。このため、ここでは羊毛繊維の表面に多く付着させるために分子量を15,000～25,000にそろえるため、酵素で加水分解した天然高分子を使用した。また、天然高分子の種類としては、先の研究結果¹⁾を参考にして三種類の蛋白質系天然高分子を用いて加工を行った。また、付与加工方法については、パッド法と吸尽法を比較したが、パッド法による付与と固着のための加熱を湿熱加熱法による場合が最も付与加工量が多かった。そして、総合

表25 試作抗菌・防虫加工織物加工条件

試作品の名称・規格等	加工剤と使用量	加工法並びに加工工程
糸加工抗菌性毛織物 シャンブレー 経：2/60 緯：2/60	抗菌剤＝ボタンピリキッドM (一丸ファルコス製) 5%o.w.f. 羊毛ケラチン加水分解物 (センター調整品) 10%o.w.f.	原糸 ↓ 染色 ↓ 抗菌加工 ↓ 加熱固着 ↓ 製織 ↓ 整理
後加工 抗菌・防虫毛織物 カルゼ 経：2/48 緯：1/40	抗菌剤＝プロザーブ(ニ チロ製) 5%o.w.f. 防虫剤：BT剤(明治製菓製) 5%o.w.f. コラーゲン加水分解物＝ HCP M-15 (新田ゼラチン製) 10%o.w.f.	原反 ↓ 洗絨 ↓ 煮絨 ↓ 反染 ↓ 抗菌・防虫加工 ↓ 加熱固着 ↓ 整理

結果では、絹フィブロインが最も羊毛への吸着量が多く、かつ吸放湿性も高いことが判明した。また、物性面ではいずれの蛋白質によっても強力や伸度の増加と抱合力の向上が明らかになった。

5-2 天然系抗菌加工剤と加工効果

ここで用いた天然系の抗菌加工剤としては、以前に抗菌性が認められたとの報告がみられた天然由来の物質を可能な限り多く選定して試験した。また、抗菌性の評価法についても、多くの天然系抗菌剤はB型(非溶出型)と推定されたが、JIS法とSEK認定法の二つの評価法を採用して比較検討した。この結果、多くの加工剤でハロー形成が認められなかった。しかし、文献²⁾でもみられるように、試料下の寒天培地上にはハローが形成されていた試

料が多くみられたため、JIS法では判定できないものの、参考までに結果を紹介した。抗菌性を試験した結果から、最も優れていた天然系の加工剤はプロタミンであった。ここで用いたプロタミンは、鮭製であるが一般にDNAと複合体を形成している塩基性蛋白質で、30～65残基のアミノ酸から成り、分子量は4,000～8,500とされている。

一方、抗菌メカニズムについては、プロタミンの全アミノ酸のうち2分の1以上がアルギニンであり、強い塩基性の物質であるため第4級アンモニウム塩の場合と同様に細胞壁や細胞膜、つまり細胞の表層への作用によるものと考えられる。⁶⁾そこで、より詳しく作用機構を推定すると、イオンの細菌の表面に付着しやすいことから、(1)付着

後はマイナス帯電している細菌の細胞壁表面での界面活性剤的な作用による破壊並びに、(2) 塩基性側鎖と結合した細胞壁の反対側で電位が希薄となって細胞壁の破壊を生じるため等によると推定される。いずれにしても、蛋白質系の天然高分子を用いて蛋白質系繊維である羊毛を蛋白質系の抗菌剤であるプロタミンで加工するもので、抗菌性の認められたナイシン等の蛋白質系加工剤による場合も同様の理由によると考えられる。

この他、生薬についても評価したが数種類の植物系のエキスについて強い抗菌活性が認められ、天然高分子を利用した固着法においてもこれらエキスの持つ効果を確認することができた。ここでは検討できなかったが、最近、相次いで二つの植物由来の抗菌活性物質に関する報告^{7) 8)} がみられ、今後も引き続いて未知の物質が見出されるものと思われる。

5-3 天然系防虫加工剤と加工効果

微生物が生産する殺虫性の結晶蛋白質であるBT剤は、生物農薬として売上げが急増しているが、このBT剤を羊毛の防虫加工に応用する研究を行った。しかし、この方法は、特定の害虫にしか効果がない、効果が現れるのが遅い、コストがかかるなどの欠点があるが、地球環境には非常に優しいという長所を持っている。日本における羊毛や絹等の衣料害虫はイガ類やカツオブシムシ類が主とされているが、イガ類は弱い害虫であり、加害の程度が非常に高い害虫はカツオブシムシ類のヒメカツオブシムシとヒメマルカツオブシムシとされており¹⁰⁾、評価のしやすさからこの2種の害虫による評価を優先した。さらに、BT剤を防虫剤として利用する場合には、鱗翅目と鞘翅目共に有効である必要がある。このため、鱗翅目と鞘翅目の両害虫による防虫性評価試験を必要としたが、害虫の飼育に手

間を要したため、十分に満足な試験はできなかった。この点に関しては、今後も研究が進んで多くの実用化技術が開発されるものと予想される。

6. まとめ

以上、天然高分子を加工剤として利用して、天然系の抗菌・防虫剤により加工を施す技術について研究した結果について述べた。ここでは、天然系に限定して加工を行ったが、天然物を利用して行う加工法は環境や地球にも優しい加工法であるとともに、肌に対しても優しい加工となると考えられる。

近年、消費者に受け入れられやすい等の理由から、食品分野を中心に繊維関連分野でも天然物の利用が急速に増加してきたが、天然系の抗菌・防虫剤ではその加工効果が一般の薬剤加工と比較して弱いと推定されたが、研究の結果、十分に実用可能な性能の加工剤の存在が明らかになった。また、耐久性についてもSEK認定法による評価基準である洗濯10回にも耐えることが判明した。最近の衛生志向の高まりにより、繊維製品の抗菌加工は増加傾向が続いており、対象とされる商品アイテムについても年々多くなっており、このブームはさらに続くものと考えられる。また、これに関連して文具や家庭電化製品等の生活に関連した多くの商品が、人間の肌に触れる機会が多いことから抗菌加工されているが、大切なことは安全性が確認された抗菌剤を用いる必要があることである。

つぎに防虫加工についてであるが、防虫性評価に関しては、現在、JIS法とIWS法があるがいずれも羊毛を食害する害虫を使用して評価する方法であるため、虫の飼育が問題となる。ここでは、鱗翅目並びに鞘翅目に対する防虫性を評価する予定であったが、2週間

程度では大きな差が得られず、試験期間を延長して鞘翅目のみ試験した。また、より高い食害抑制効果が期待できる鱗翅目に対する評価については機会があれば試みる予定である。

最後に、抗菌性評価試験については、ハロー法以外の定量試験法がJIS化される予定と考えられ、問題点があるとされるSEK認定法の二つの評価試験法と比較して、より優れた評価法となるものと期待している。ここで抗菌活性の高かった加工剤については機会があれば再度評価してみたいと考えている。また、SEK認定法では安全性についても評価基準を設けているが（毒性試験、皮膚刺激試験、抗原性試験、食品衛生法関係試験等）、ここでは限られた時間内に結果を出すため、これらの評価試験は省略したが、ここで得られた研究結果をもとに実施する場合には試験を行う必要がある。

謝 辞

本研究の遂行にあたって、抗菌活性試験並びに結果の解析についてご助言とご指導を賜った一丸ファルコス（株）開発部研究開発課の伴野規博氏と鄭 妍氏、天野製薬（株）中央研究所の平野賢一氏と安藤裕康氏のご好意に深く感謝の意を表します。また、防虫性の評価試験を行うにあたって、羊毛害虫の飼育法についてご助言を頂いた奈良女子大学生活

環境学部の田川美恵子教授並びに防虫性評価試験法について数多くの貴重な意見とご指導を賜った農林水産省横浜農林水産消費技術センター研究部長の中元直吉氏に厚くお礼申し上げます。この他、貴重なBT剤の培養と原体を試料として賜った明治製菓（株）生物科学研究所の浜谷徹氏並びに薬品総合研究所の尾山和彦氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 北野ら：テキスタイル & ファッション, Vol.9, No.9, 254～282 (1992)
- 2) 中島ら：防菌防黴, Vol.15, No.7 (1987)
- 3) AATCC, Test Method 90 (Ager Plate Method)
- 4) 坂上ら：加工技術, Vol.31, No.12, 25 (1996)
- 5) 中島：加工技術：Vol.31, No.10, 22～23 (1996)
- 6) 抗菌防臭：繊維社, 132～133 (1989)
- 7) 小柴ら：東京都立繊維工業試験場研究報告書第44号 (1996)
- 8) H.Homma et.al, Biosci. Biotech. Biochem., 56 (10), 1570～1576 (1992)
- 9) H.Homma et.al, Biosci. Biotech. Biochem., 56 (12), 2062～1563 (1992)
- 10) 中元直吉：家屋害虫事典、井上書院、41 (1995)