

ポリエステル製スポーツウェアの臭いと消臭抗菌加工 ～酸導入ポリエステルが臭いおよび皮膚の pH に与える影響～

大妻女子大学 水谷 千代美
(共同研究者) 同 川之上 豊
同 平野 泰宏
高知大学 弘田 量二

Odor of Sportswear Made of Polyester and Its Deodorant/Antibacterial Processing ~Effect of Acid-Processed Polyester Fabric on Skin pH and Odor~

by

Chiyomi Mizutani, Yutaka Kawanoue, Yasuhiro Hirano
Department of Clothing and Textiles, Otsuma Women's University
Ryouji Hirota
Kochi Medical School

ABSTRACT

Sportswear made of polyester has an odor problem due to the absorption of sweat odorous substances which could not be removed by washing. Some bacteria such as *Staphylococcus aureus* are normally present on human skin. When sweated, malodorous smell is generated due to the decomposition of sweat by bacteria. When the skin pH is increased from weakly acidic to alkaline side due to perspiration, *Staphylococcus aureus* will grow and cause not only odor but also itching and eczema on skin. Thus if a sportswear could maintain skin pH weakly acidic during sweating,

the activity of *Staphylococcus aureus* could be suppressed and reduce malodor. In this study, we prepared weak-acidic polyester fiber by processing polyester fiber with malic acid or acetic acid, and the fabric made of this weak-acidic polyester fiber was evaluated in terms of the deodorant/antibacterial properties and the effect on skin. Two types of weak-acidic polyester fibers were tested on skin, and confirmed that polyester processed with malic acid (weak-acidic polyester) has no adversely effect on skin. The skin pH was found to be kept weak-acidic even after hard perspiration when a subject put on a T-shirt made of weak-acidic polyester. The weak-acidic polyester has high antibacterial property against *Staphylococcus aureus*, and high deodorant effect against ammonia, a model malodor of sweat.

要 旨

ポリエステル製のスポーツウェアは、洗濯しても汗臭が消えることなく、汗臭の吸着が問題視されている。汗臭は、皮膚表面に存在する黄色ブドウ球菌のような細菌が汗を悪臭物質に分解することで発生する。また、発汗によって皮膚 pH が弱酸性から中性・アルカリ性に変化すると黄色ブドウ球菌の増殖し、悪臭の発生のみならず皮膚にかゆみや湿疹などが発生して皮膚に悪影響を及ぼす。スポーツウェアには皮膚を弱酸性に保ち、黄色ブドウ球菌の活性を抑制し、悪臭発生を防ぐ機能が必要である。そこで、我々はポリエステル繊維にリンゴ酸及び酢酸の酸を導入した弱酸性ポリエステル繊維を調製し、消臭抗菌性および皮膚に与える影響を調べた。まず、ポリエステル繊維に導入する酸の種類が皮膚の与える影響を調べた結果、リンゴ酸を導入した弱酸性ポリエステルは肌に悪影響を与えないことがわかった。弱酸性ポリエステルウェアを被験者に着用してもらい、発汗後の皮膚 pH の変化を調べた結果、発汗後も皮膚 pH を弱酸性に保つことが可能であった。また、弱酸性ポリエステルは黄色ブドウ球菌に対する抗菌性に優れ、汗臭のモデル臭としたアンモニアに対して優れた消臭効果を示した。

緒 言

わたしたちを取り巻く生活環境は、利便性の向上、情報化社会の進展、労働形態の変化などにより便利で快適な生活ができるようになった。しかし、それらは運動不足やストレスの増加につながり、人々の健康を脅かしている。スポーツは体力の向上・ストレスの発散・生活習慣病の予防など、心身両面にわたる健康の保持増進に大きな役割を果たしている。近年、スポーツの種類に応じて様々な機能を付与したスポーツウェアが現れ、着用者の快適性を追及している。運動時の汗は、べたつき感、むれ感などの不快感を着用者に与え、さらに汗を放置すると嫌な汗臭を放つ。また、汗によって肌にかゆみやあかみを生じることがあり、汗を素早く吸って外に放出する吸汗速乾性がスポーツウェアには必要である。このような加工を施すにはポリエステルが最も有効な素材であり、スポーツウェアはポリエステルが最も多く用いられている。

しかし、ポリエステル製スポーツウェアは数か月着用すると洗濯後も汗臭が消えることなく着用者が不快な思いをしている。学童用体育着もポリエステルが用いられており、体育着に吸着した臭いが原因でいじめに発展したこともあり、スポー

ツウェアの臭いの問題は軽視できない問題の一つである。汗は、汗腺中に存在するときは無臭であるが、皮膚表面に出ると時間の経過とともに悪臭が発生する。これは、皮膚に存在する細菌である黄色ブドウ球菌のような悪玉菌が働き、汗がアンモニアのような悪臭物質に分解されることが原因である¹⁾。また、ポリエステルは疎水性であるために、人体から放出される脂肪酸やステロイド類などが繊維中に吸着しやすいことが考えられる。したがって、ポリエステル製ウェアの悪臭対策としては、人体からの放出物を吸着しにくく、皮膚表面の悪玉菌の働きを抑制する抗菌性と発生した悪臭を除去する消臭性が必要である。

人間の皮膚は、通常弱酸性であるが汗をかくと、皮膚 pH が上昇して中性またはアルカリ性を示す。これに伴い皮膚表面の悪玉菌が活発化して、悪臭が発生することのみならず皮膚疾患を起こすこともある。アトピー性皮膚炎患者は、健常者と比較して皮膚 pH が高く、皮膚の常在菌である黄色ブドウ球菌の量が多いといわれている²⁾。このようなことから皮膚を弱酸性に保つことは重要である。しかし、ポリエステル自体は中性であり、健康な皮膚の状態（弱酸性）とは異なる。そこで、ポリエステルを弱酸性にして健常な皮膚の状態に近づけるために、酢酸またはリンゴ酸をポリエステル繊維に導入した繊維（弱酸性ポリエステル）を調製し、それらの抗菌性、消臭性および皮膚 pH を弱酸性に調整できる効果について調べることが目的とした。

1. 方法

1.1 弱酸性ポリエステルの調製

弱酸性ポリエステルは、ポリエステルフィラメント表面を部分的に加水分解し、カチオン染色を可能にした後、染色工程でリンゴ酸あるいは酢酸を導入した。ポリエステルに導入した酸は、通常の着用条件では反応しないが、発汗により繊維表

面がアルカリ性傾向に変化し始めると汗と酸が反応して、皮膚表面が弱酸性に保たれることとなる³⁾。

1.2 抗菌性評価方法

抗菌性は、JIS L1902 の菌液吸収法に準じて、黄色ブドウ球菌 *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538P) に対する抗菌性を調べた。黄色ブドウ球菌に対して混釈平板培養法により 36℃ で 18 時間培養した生菌数を測定した。静菌活性値は次式で算出した。

$$\text{静菌活性値} = (M_b - M_a) - (M_c - M_o)$$

ここで、 $M_b - M_a$ は基準布（綿）の培養 18 時間前後の生菌数の常用対数値の差、 $M_c - M_o$ は試料布の培養 18 時間前後の生菌数の常用対数値の差である。

1.3 消臭性評価方法

人体から発生する悪臭は、皮膚から分泌される皮脂が酸化分解して生じる低級脂肪酸と汗中の尿素や尿酸が分解して生じたアンモニアが主成分と考えられるために、酢酸とアンモニアをそれぞれのモデル悪臭として用いた。消臭効果は、テドラバッグ 2 L（アズワン製）に試料布 1 g を入れて、いずれかのモデル悪臭 1 L（酢酸 30ppm、アンモニア 100ppm）を入れて、一定時間経過後のテドラバッグ内のガス濃度を気体採取器（GV100S、ガステック製）と検知管を用いて残留ガス濃度を測定した。消臭効果は、以下の式によって算出した。

$$\text{消臭効果} = \frac{\text{ブランクの悪臭濃度} - \text{試料投入後の消臭濃度}}{\text{ブランクの悪臭濃度}} \times 100$$

1.4 パッチテスト

ポリエステルに導入された酸性成分（リンゴ酸、酢酸）の皮膚の対する安全性は、パッチテストによって調べた。ここでは、試料布（1.5cm×1.5cm）

を外科用テープで健康な 20～28 歳の女性 5 名(被験者 1) 皮膚に固定し、24 時間後、48 時間後および 72 時間後の皮膚に紅斑、丘疹、水疱などの発生の有無をパッチテスト判定基準表に従って調べた。

1.5 運動前後の皮膚 pH 変化

健康で運動部に属する 20～22 歳の女性 5 名を被験者(被験者 2) とし、一人あたり 3 回着用実験を行った。弱酸性ポリエステルと未加工ポリエステルを用いて T シャツを作成して試料ウェアとした。被験者は、試料ウェアを着用して人工気候室(温度 30℃、湿度 65%) 内で、安静 10 分、エアロバイク運動 20 分、安静 20 分とし、被験者の前腹と背中それぞれ 2 か所の皮膚 pH を測定した。皮膚 pH は、pH 計スキンチェッカー MJ-120(株式会社佐藤商事)を用いて測定した。

また、茨城県内の高校生(15～18 歳) 19 名(被験者 3) に弱酸性ポリエステルウェアまたは未加工ポリエステル製 T シャツを部活動練習時(15:00～19:30) 約 4.5 時間着用してもらい、運動前後の前腹と背中それぞれ 2 か所の皮膚 pH を上記実験と同様に測定した。

1.6 ウェアのおい評価

試料ウェアは、ウェアの左半身部に未加工ポリエステルと右半身部に弱酸性ポリエステルを組み合わせた。バスケットボール部員 10 名(被験者 4) に約 2 時間練習するときに、試料ウェアを着用してもらい、その後、合成洗剤を用いて家庭用洗濯機で洗濯して屋外で乾燥した。このサイクルを繰り返し、2 週間着用してもらい、試料ウェアの背中、首、脇のおいを評価した。においては、T&T オルファクトメーター試薬による臭覚テストに合格した 22～26 歳の女性 6 名によって、6 段階臭気強度法による臭いの強さと 9 段階快不快度表示法による快・不快度を評価した⁴⁾。

2. 結果と考察

2 種類の酸導入ポリエステルが肌に与える影響

弱酸性ポリエステルは、ポリエステルの非晶部に取り込まれているリンゴ酸または酢酸の酸性成分によって表面は弱酸性を示す。リンゴ酸または酢酸を導入した弱酸性ポリエステルの皮膚に対する安全性をパッチテストにより調べた。表 1 は、24 時間、48 時間、72 時間後の被験者 5 人(被験者 1) のパッチテスト結果を示した。酢酸を導入した弱酸性ポリエステルは、被験者 A の場合 24 時間後に、被験者 D は 48 時間後に皮膚がかぶれを起こして、赤くなったために不適切と判断した。一方、リンゴ酸で処理した弱酸性ポリエステルは、被験者 5 人ともに皮膚に変化が見られなかった。以上の結果から本研究ではリンゴ酸で処理した弱酸性ポリエステルを用いた。

表 1 The results of patch test*

Subject	24 hours		48 hours		78 hours	
	A	B	A	B	A	B
Subject A	-	+	-	+	-	+
Subject B	-	-	-	-	-	-
Subject C	-	-	-	-	-	-
Subject D	-	-	-	+	-	+
Subject E	-	-	-	-	-	-

* + : positive, - : negative

A : Weak - acidic PET with malic acid, B : Weak - acidic with acetic acid

2.2 リンゴ酸導入弱酸性ポリエステルの抗菌・消臭効果

皮膚の表面には、常に黄色ブドウ球菌、コネリバクテリア、表皮ブドウ球菌、プロピオニバクテリア属、マラセチアなどの細菌(常在菌)が存在している⁵⁾。これまでに我々は、繊維表面の pH を調製したポリエステル布を調製し、それらの黄色ブドウ球菌に対する抗菌性を調べた。最初に約 1 万個の黄色ブドウ球菌を繊維表面に植えつけ、繊維表面の pH 変化に伴う生菌数を調べた。その結果、繊維表面の pH が 6.7 以上では黄色ブドウ球菌の生菌数が増加しているのに対して、6.7 以

表2 Comparison of the Antibacterial property against Staphylococcus aureus of weak-acidic PET fabrics with regular PET

Sample	Logarithmic value of number of living bacteria (number)		Activity of bacteriostasis *
	Before incubation	After Incubation for 18hrs	
Weak-acidic PET	4.3	1.3	5.6
Reg PET	4.2	6.3	0.5
Standard fabric	4.3	6.9	-

* Activity of bacteriostasis = (Mb-Ma) - (Mc-Mo)

Mb-Ma :Difference of logarithmic value of number of living bacteria of standard fabrics before and after incubation, Mc- Mo : Difference of logarithmic value of number of living bacteria of sample fabrics before and after incubation

下では生菌数が低下した。したがって、繊維表面のpHによって黄色ブドウ球菌の増殖に左右され、pH6.7以下の弱酸性であれば抗菌効果があることがわかった⁶⁾。この結果をもとに、リンゴ酸を導入した弱酸性ポリエステルと未加工ポリエステルの抗菌効果を同様の方法で調べた。表2は、弱酸性ポリエステルの黄色ブドウ球菌に対する抗菌性を示した。培養18時間後、未加工ポリエステルは生菌数が増えているのに対して、弱酸性ポリエステルは生菌数が減少した。また、静菌活性値は2.2以上で抗菌性があることから、弱酸性ポリエステルは静菌活性値が5.6で黄色ブドウ球菌に対して抗菌性があることがわかった。

さらに、弱酸性ポリエステルの消臭効果を調べた。図1は、弱酸性ポリエステルのアンモニアおよび酢酸に対する消臭効果を示している。図1の結果から見られるように脂肪酸に対する模擬臭である酢酸に対しては消臭効果は見られないが汗臭の模擬臭であるアンモニアに対しては優れた消臭効果があることがわかった。この結果は、弱酸

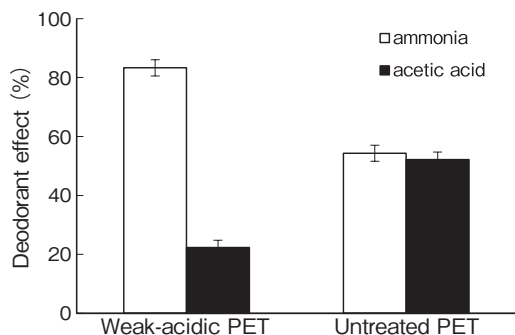


図1 The deodorant effect of weak-acidic polyester and untreated polyester

性ポリエステル中に導入されたリンゴ酸とアンモニアとの中和反応により、高い消臭効果が得られたと考えられる。

2.3 弱酸性ポリエステルが皮膚 pH に与える影響

皮膚表面は、本来、弱酸性の皮膚膜に覆われているために弱酸性を示す。しかし、発汗によって、皮膚のpHが弱酸性から中性およびアルカリ性を示す。それに伴って上述の皮膚常在菌である黄色ブドウ球菌が増殖し、汗を悪臭成分に分解すると同時に皮膚にかゆみや湿疹の症状が現れることがある。アトピー性皮膚疾患患者は、皮膚pHが高く黄色ブドウ球菌の細菌数も多いことが報告されており、黄色ブドウ球菌がアトピー性皮膚炎患者の皮疹悪化の原因になっていることが指摘されている。また、皮膚pHによって外部からの細菌の付着や大気中の有害物質の侵入を防ぐことを報告しており⁷⁻⁸⁾、皮膚pHは健康に重要な因子である。

人工気候室内で試料ウェアを被験(被験者2)者に着用して運動してもらい、運動前後の皮膚pHの変化を調べた。図2は、弱酸性ポリエステルと未加工ポリエステルウェアを着用時の皮膚pH変化を比較した。運動前は、被験者の皮膚はpH4.8~5.1で弱酸性を示し、運動による発汗に伴って皮膚pHが低下し、安静10分、30分後と時間が経過するにしたがってさらに皮膚pHが低下した。一方、未加工ポリエステル着用の場合、皮膚pHは運動後もほぼ一定値を示すが安静後は上昇する傾向にあった。

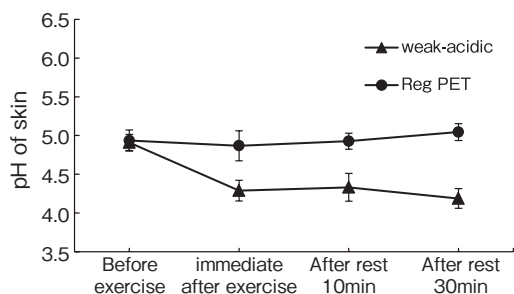


図2 Comparison of skin pH on weak-acidic PET and untreated PET

さらに、被験者3に試料ウェアを着用して部活動の練習を行ってもらった。弱酸性ポリエステルウェアまたは未加工ポリエステルウェア着用時、運動前後の皮膚 pH 変化を調べた。表3は、被験者19名を対象として2種類ウェアを着用時に運動前後の皮膚 pH とその差を示した。弱酸性ポリエステルウェアを着用の場合、未加工ポリエステル着用時よりも皮膚 pH が低い人が被験者19名のうち16名であった。被験者19名の運動前後の皮膚 pH の差を統計解析すると危険率1%以下で有意であり、弱酸性ポリエステルが発汗による皮膚 pH の上昇を妨げ、皮膚 pH を弱酸性に保つ

に有効であることが分かった。

2.4 ウェアのおい評価

被験者4に試料ウェアを3週間着用してもらい、1週間ごとに試料ウェアの臭気評価を行った。未加工ポリエステルは、着用1週間で10人中7名から背中、首、脇の部分から汗臭が感知でき、発汗量が多い人ほど汗臭が強かった。未加工ポリエステル、弱酸性ポリエステルウェアを着用2週間後の臭気評価の結果は、未加工ポリエステルの場合、臭気強度が2で汗のにおいが感知でき、不快度が-1.5で不快であった。一方、弱酸性ポリエステルは、未加工ポリエステルよりも臭気強度が弱く、不快な臭気でないことがわかった。これは、汗が繊維中の酸成分と中和して、臭いの軽減や汗の分解が阻止できた結果だと考えられる。

汗はアポクリン汗腺とエクリン汗腺を通して皮膚表面に出てくる。アポクリン汗腺は、腋の下に存在し、エクリン汗腺から出る汗とは異なりたんぱく質、アンモニア、脂質などを含む。この成分が、皮膚表面の黄色ブドウ球菌などの細菌によって分解されたときに、わきが独特のイヤなニオイ

表3 The skin pH changed before and after exercise worn weak-acidic polyester and untreated polyester

Subject No.	Weak-acidic PET		ΔpH	Untreated PET		ΔpH
	before exercise	after exercise		before exercise	after exercise	
1	4.99	4.50	-0.49	4.49	4.21	-0.28
2	4.91	5.06	0.15	4.45	5.64	1.19
3	4.44	4.52	0.08	4.54	4.20	-0.33
4	4.45	4.46	0.02	4.04	4.22	0.18
5	5.08	4.28	-0.81	4.20	5.12	0.92
6	5.62	5.38	-0.24	5.31	4.14	-1.17
7	4.69	4.63	-0.05	4.34	4.25	-0.09
8	4.25	5.84	1.59	3.96	5.97	2.01
9	4.90	4.25	-0.65	4.86	4.57	-0.30
10	5.12	4.43	-0.68	4.07	5.27	1.20
11	4.83	5.33	0.50	4.20	6.23	2.03
12	4.62	4.77	0.15	4.81	5.73	0.92
13	4.77	4.68	-0.09	4.15	4.92	0.77
14	5.14	5.02	-0.13	4.22	5.91	1.69
15	5.18	5.43	0.26	4.81	6.99	2.18
16	4.18	5.85	1.67	5.04	6.10	1.06
17	5.20	5.51	0.31	4.40	7.57	3.16
18	5.08	4.20	-0.87	4.98	4.28	-0.71
19	4.89	4.44	-0.44	4.82	5.27	0.45
average	4.86	4.87	0.01*	4.51	5.29	0.78*

*p<0.01

を発生する⁹⁾。汗自体の色は若干白めでネバネバしており、衣服に着くと黄色いシミができる。わきがの人の場合、弱酸性ポリエステルと未加工ポリエステル製ウェアの臭いは臭気強度が強く、不快度も高かった。両ウェア間の臭気強度と快不快度に差が認められなかった。この結果は、ポリエステルはもともと疎水性であるために、汗中に含まれる脂質が繊維中に吸着して酸化して悪臭を発生すると考えられる。

3. 結 論

ポリエステルにリンゴ酸を導入した弱酸性ポリエステルは、汗臭に対して消臭効果があり、黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果が認められた。実際に弱酸性ポリエステルをTシャツとして着用した結果、発汗後も皮膚pHを弱酸性に保つことができ、未加工ポリエステルと比較して汗臭の発生を軽減することができた。本実験は、リンゴ酸をポリエステルに導入して効果を調べたが、乳酸やヒアルロン酸などの弱酸性物質を導入することで同様な効果が期待できる。本研究で得られた成果から、弱酸性ポリエステルをスポーツウェアに展開することができる。また、これまでにアレルギー疾患者はポリエステルの着用を皮膚医から薦められていなかったが、弱酸性ポリエステルは肌にやさしいことから皮膚疾患者のポリエステルの着用の可能性を示唆している。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、研究助成金を賜りました公益財団法人石本記念デサントスポーツ科学振興財団に厚く御礼を申し上げます。また、実験にご協力いただきました大妻女子大学の学生および帝人フロンティア株式会社に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 水谷千代美, 矢羽田明美, 白井汪芳, 築城寿長, 森川英明, 梶原莞爾, 高橋勝貞, 重田富美子, 黒澤宏江, 大塚千晶, 繊維学会誌, **69**(7), p.141-145 (2013)
- 2) 遠藤薫, 檜澤孝之, 吹角隆之, 片岡葉子, 青木敏之, 日本皮膚科学会雑誌, **110**(1), pp.19-25 (2000)
- 3) Patent (PET fiber, process for production of the PET fibers, cloth, fiber, product, and PET molded article. WO2011/048888 A1
- 4) 板倉朋世, 光田恵, におい・かおり環境学会誌, **39**(1), pp.44-50 (2008)
- 5) 出来尾格, アレルギー・免疫, **23**(2), pp.206-211 (2016)
- 6) Chiyomi Mizutani, Momoe Ukaji, Naoki Horikawa, Tomoyoshi Yamamoto, Hideaki Morikawa, Kanji Kajiwara, *SENI GAKKAISHI*, **69**(4), pp.73-77 (2013) .
- 7) J.W. Fluhr, R. Darlenski, N. Lachmann, C. Baudouin, P. Msika, C. De Belilovsky, J.P. Hanchems, *British Association of Dermatologists*, **166**, pp.483-490 (2012)
- 8) J.W. Fluhr, S. Pfisterer, M. Gloor, *Pediatric Dermatology*, **17**(6), pp.436-439 (2000)
- 9) Steve Van Toller, George H. Dodd, *Perfumery, The psychology and biology of fragrance*, pp.50-54 (1991)