

intensity of smell representation (indicating odor quality) for hydrogen sulfide and organic acid system in the CON increased after the trial, but there was no change in the TDA ($p < 0.05$ and $p < 0.01$, respectively). These results shows that the titanium dioxide and apatite coating inhibit the malodor from the T-shirts caused by exercise in the heat.

要 旨

本研究は、アパタイト被覆酸化チタン光触媒コーティングが運動による発汗後のウェア臭気に及ぼす影響について検討した。被検者は、健康な成人男性8名とし、アパタイト被覆酸化チタン光触媒をコーティング加工したウェアを着用する条件（光触媒ウェア条件）とコーティング加工しないウェアを着用する条件（通常ウェア条件）で、温熱運動負荷実験を実施した。各条件における実験手順は、被検者に高温多湿環境条件下（室温30℃、相対湿度70%）で60%HRmaxの強度のトレッドミル走を20分間行わせ、その後30分間座位安静を保たせた。ウェアの臭気は、温熱運動負荷前後において識別装置を用いて測定し、臭気指数および臭気寄与の変化を条件間で比較した。臭気全体の強度を示す臭気指数は、通常ウェア条件では温熱運動負荷後に増加したが、光触媒ウェア条件では変化しなかった。特に硫化水素および有機酸系の臭気寄与の増加が光触媒コーティングによって抑制された。以上の結果より、アパタイト被覆酸化チタン光触媒コーティングは運動による発汗後のウェア臭気を抑制することが明らかになった。

緒 言

生活習慣病の予防や生活の質（QOL）の向上に、適度な運動・スポーツ実施が有用であることは周知の事実となっている。しかしながら、「21世紀における国民健康づくり運動（健康日本21）」

に示されている運動の実施状況によると、成人（20歳以上）で運動習慣のある者（1回30分以上の運動を週2日以上実施し、1年以上継続している者）の割合は男性では約29%、女性は約25%と低く¹⁾、より多くの国民の運動行動を変容することが社会的課題となっている。運動習慣を有していない者にとって、運動参加の阻害要因はいくつかある^{2,3)}が、そのうちの一つとして運動によって生じる汗の臭気があげられる。ヒトは汗の臭気などの悪臭を嗅ぐことにより、不快やストレスを感じる事が報告されており^{4,5)}、汗の臭気が積極的な運動行動を阻害する要因になると考えられる。特に、女性の場合は悪臭に対する感受性が高く⁶⁾、清潔志向も高いことから、その影響はより大きくなる可能性がある。

汗を分泌する汗腺はエクリン汗腺とアポクリン汗腺に分類され、前者は全身に分布しているが、後者は主に腋などに存在している。エクリン汗腺より分泌されるエクリン汗は、約99%が水分で、その他若干の塩素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、炭酸水素イオン、乳酸、アンモニア、アミノ酸などを含んでいる⁷⁾。一方、アポクリン汗腺より分泌されるアポクリン汗は、水分の他にタンパク質、脂質、脂肪酸、コレステロール類などを含む。発汗直後の両汗はそれ自体ではほとんど臭いを発しないが、時間とともに皮膚上の微生物に分解され、有臭の低級脂肪酸、アミン類、揮発性ステロイドなどが発生し、不快な臭いが生じる⁸⁾。

現在、これらの臭気を抑制するために多くのデ

オドラント製品が開発されているが、特に環境浄化材料としてさまざまな分野で用いられている光触媒が注目されている。酸化チタン光触媒は、光を当てることにより、非常に強い酸化力を生じ、接触してくる有害化学物質や細菌、カビ、臭い、汚れなどを分解し、除去することができる。酸化チタンは触媒として働きそれ自身は変化しないため、原理的には半永久的に使用できる。しかしながら、物質を引き寄せ作用はないため、接触した物質しか分解できないこと、および光が当たらないと機能しないなどの問題点もある^{9,10)}。

これらの問題を改善するために、バイオミメティック法により酸化チタン光触媒にアパタイトを複合化させる技術が開発されている¹¹⁾。アパタイトはタンパク質を吸着する能力があるため、酸化チタン表面に被覆することにより、わずかな光でも細菌、臭気や有害化学物質を吸着・分解することができる。また、アパタイトがスパーサーとなり、直接光触媒が基材に触れないため、従来は酸化チタンが基材を分解してしまうことから困難であった繊維などへのコーティングが問題なく可能となった¹⁰⁾。

近年、衣服に光触媒をコーティング加工した製品は多くあるが、基材への影響を考慮したものは少なく、さらにその消臭効果を学術的な研究により検証したものはほとんどない。そこで本研究では、アパタイト被覆酸化チタン光触媒コーティングが運動による発汗後のウェアの臭気に及ぼす影響について検討した。

1. 実験方法

1. 1 被検者

被検者は、健康な成人男性8名（年齢 21 ± 1 歳、身長 172.6 ± 4.9 cm、体重 62.0 ± 3.8 kg）とした。各被検者に対して、事前に実験の主旨と内容について十分に説明した後、被検者として自主的に実験に参加することの同意を得た。本研究は、中京

大學生命システム工学部倫理委員会の承認を得て行った。

1. 2 実験プロトコール

すべての被検者は2条件の実験を日を変えて実施した。一つは光触媒をコーティング加工したウェアを用いた条件（光触媒ウェア条件）、もう一方は光触媒をコーティング加工していないウェアを用いた条件（通常ウェア条件）とした。両条件とも実験は、中京大學生命システム工学部の人工気象室（エスベック社製、TBR-12A4PX）内で実施した。人工気象室内の環境条件は、日本の夏季を想定し高温多湿（室温 30°C 、湿度70%）とした。人工気象室内には、40Wの蛍光灯が20本装備されており、紫外線強度計（トプコン社製、UVR-2）を用いて人工気象室内の紫外線量を測定した結果、約 $7.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。

被検者は各条件のウェアを着用し、人工気象室内のトレッドミル（エスアンドエムイー社製、BM-1200）を用いて、60%HRmaxの強度のランニングを20分間行い、その後人工気象室内で30分間椅座位安静状態を保った。運動中は運動強度が60%HRmaxとなるように心電テレメータ（日本光電社製、WEP-4204）から心拍数をモニターし、ランニング速度を調節した。ウェアの臭気は、被検者が着用する前およびランニング・安静期間終了後に、におい識別装置（島津製作所製、FF-2A）を用いて測定した。ウェアに染み込んだ発汗量（ウェア汗吸収量）は、ランニング・安静期間の前後でウェアの重量を電子天秤（アズワン社製、ASP601F）により計測することによって求めた。被検者の体重をランニング・安静期間の前後に裸体で全身の汗を拭き取った後、電子台はかり（島津製作所製、IPS-150K）を用いて測定することによって温熱運動負荷による全身発汗量を推定した。

これらの測定結果に含まれる日内および季節変

動の影響を最小限にするために、被検者毎に日を変えて2回実施する測定の時刻を可能な限り合わせ、すべての実験は9月から10月の間に行った。

1.3 ウェアへの光触媒コーティング

実験で用いたすべてのウェアは、市販されている同型のスポーツウェア（ポリエステル100%）とした。なお、このウェアには吸汗・速乾性の表示が記されていた。ウェアへの光触媒のコーティング作業は、アパタイト被覆酸化チタン塗料（ライテックSE10）の5%水溶液を上記ウェアの表面に塗布し、これを光触媒ウェアとした。光触媒の付着量はウェア重量の0.42%であった。アパタイト被覆酸化チタンは、リンとカルシウムイオンを含む溶液に酸化チタン粉末を浸漬させて合成した¹²⁾。アパタイトは酸化チタンの表面を完全に覆っているのではなく分散して析出しているため、酸化チタンの表面は部分的に露出しており、その光触媒機能はほとんど失われぬものと考えられる。

1.4 におい識別装置FF-2Aによる臭気測定

これまでの臭気濃度を測定する方法としては、ほとんどが三点比較式臭袋法で実施されている。この方法は官能検査のパネル（嗅覚を用いて臭気の有無を判定する者）の主観的な評価であり、臭気を客観的に定量化することができなかった。本研究で用いたにおい識別装置は、ヒトの鼻の機構を模倣して、複数の特性の異なるにおいセンサー素子（10chの酸化物半導体センサー）が装備されており、そこからの信号をパターン認識している¹³⁾。これにより臭気の質と強さを絶対的に評価することが可能となったことから、本研究では臭気寄与および臭気指数を指標とした。臭気寄与とは、予め9種類の基準においガス（硫化水素、アンモニア、硫黄系、アミン系、有機酸系、アルデヒド系、エステル系、芳香族系、炭化水素系）を測定しておき、サンプルに含まれるこれらの基準においガス

の構成要素を表したものである¹³⁾。本研究では、体臭および汗臭に強い関わりのあると考えられる5つの成分（硫化水素、アンモニア、硫黄系、アミン系、有機酸系）の臭気寄与について検討した。臭気寄与の値は臭気の強さである臭気指数相当値で示される¹³⁾。さらに、サンプルの臭気全体の強さを臭気指数として求めた。臭気指数は以下の式で表される¹⁴⁾。

$$\text{臭気指数} = 10 \times \log_{10} (\text{臭気濃度})$$

臭気濃度は、「その臭気を無臭の清浄な空気を用いて希釈した時、無臭に至るまでに要した希釈倍数」と定義されている¹⁴⁾。

ウェアの臭気測定手順は、ウェアを容量20Lの専用のポリエステル製のサンプルバッグへ入れ、さらにバッグ内に標準空気ガス（O₂:20.93%、CO₂:0.03%）を3L注入した後、におい識別装置にて分析を開始した。1サンプルの分析所要時間は約30分であった。

1.5 統計処理

各測定値はすべて平均値±標準偏差で表示した。臭気測定の結果については、各パラメータの経時変化における条件間の有意差の検定を繰り返しのある二元配置分散分析によって行った。そして、交互作用に有意性が認められた場合に各時点での条件間の差をpaired t-testにより検定した。全身発汗量およびウェア汗吸収量の条件間の差は、paired t-testにより検定した。なお、統計処理にはSPSS 15.0J for Windowsを用い、有意水準の判定は5%未満とした。

2. 実験結果

2.1 全身発汗量（体重減少量）

温熱環境下でのランニングおよび安静による全身発汗量は、通常ウェア条件で462±91g、光触媒ウェア条件で518±110gとなり、両条件間で有意な差はみられなかった。

2.2 ウェア汗吸収量 (ウェア重量変化)

温熱環境下でのランニングおよび安静によるウェア汗吸収量は、通常ウェア条件で $56.5 \pm 34.2\text{g}$ 、光触媒ウェア条件で $70.4 \pm 48.7\text{g}$ となり、両条件間で有意な差はみられなかった。

2.3 臭気指数

サンプル全体の臭気強度を表した臭気指数については、通常ウェア条件ではランニングおよび安静後(実験後)に増加したが、光触媒ウェア条件ではほとんど変化せず、時間と条件の2要因間に有意な交互作用が認められた ($p < 0.01$) (図1)。

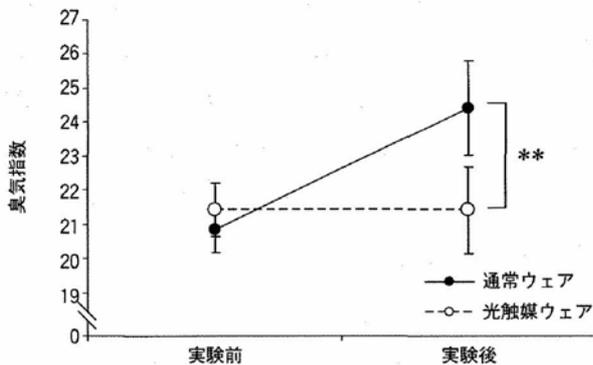


図1 各条件における臭気指数の実験前後の変化
** : $p < 0.01$ (t-test: 各時点における条件間の平均値の差)

実験前には両条件間の臭気指数に有意差はみられなかったが、実験後において光触媒ウェア条件の臭気指数は通常ウェア条件より有意に低い値となった ($p < 0.01$)。

2.4 臭気寄与

表1に臭気寄与値の結果を示した。硫化水素、

有機酸系およびアミン系の臭気寄与は、有意な交互作用(条件×時間)が認められた。実験前には両条件間の臭気指数に有意差はみられなかったが、硫化水素および有機酸系では実験後において光触媒ウェア条件が通常ウェア条件より有意に低い値となった。しかしながらアミン系では、実験後の条件間に有意差はみられなかった。

3. 考察

本研究では、アパタイト被覆酸化チタン光触媒コーティングが運動後の発汗によるウェアの臭気を抑制することを明らかにした。

この消臭効果にはアパタイト被覆酸化チタン光触媒の二つの作用が働いていると考えられる。その一つは酸化チタンによる光触媒作用の働きである。この作用では光触媒である酸化チタンが光を吸収することで、内部の電子がエネルギーの高い状態となり、励起電子と正孔を生成する。これらと酸素分子が反応して活性酸素が生じ、この活性酸素が光触媒表面に付着した臭気物質を酸化分解するといわれている^{9, 10, 12, 15}。本研究においても、この作用によって発汗後のウェアから発生する臭気を分解した可能性がある。

もう一つの作用としては、アパタイトの吸着機能が考えられる。アパタイトは、その優れた特性としてタンパク質を構成するアミノ酸を選択的に吸着することができ、細菌や臭気成分を吸着している^{10, 12, 15}。本研究におけるウェアへの紫外線照射量は $7.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度であったこ

表1 各条件における各臭気寄与値の実験前後の変化

におい成分	条 件				ANOVA (p値)
	通常ウェア		光触媒ウェア		
	実験前	実験後	実験前	実験後	
硫化水素	0	8.1 ± 7.9	0	0*	$p=0.019$
硫黄系	16.7 ± 0.8	19.4 ± 1.3	17.0 ± 1.5	17.9 ± 1.3	$p=0.110$
アンモニア	0	0.7 ± 1.3	0	1.0 ± 0.8	$p=0.845$
アミン系	7.7 ± 0.8	10.9 ± 2.6	8.9 ± 1.3	8.0 ± 2.5	$p=0.014$
有機酸系	18.7 ± 0.8	20.7 ± 1.3	18.0 ± 1.0	$17.1 \pm 1.2^{**}$	$p=0.002$

* : $p < 0.05$, ** : $p < 0.01$ (t-test: 各時点における通常ウェア値との差), ANOVA (繰り返しのある二元配置分散分析)

とから、光触媒作用を最大限に発揮することはできなかった可能性がある。それにもかかわらず発汗後のウェア臭気発生を抑制することができたのは、アパタイトが発汗による臭気の原因成分を吸着した可能性が考えられる。

加藤ら¹⁶⁾は、アパタイト被覆酸化チタンと酸化チタン単体における悪臭物質のアセトアルデヒド吸着・分解実験を実施した結果、遮光状態において酸化チタン単体ではほとんどアセトアルデヒドを吸着しないが、アパタイト被覆酸化チタンは80%以下まで吸着し、ブラックライトの照射によって共にアセトアルデヒドの分解が生じたことを報告している。本研究においても、このような酸化チタンとアパタイトの複合的な作用により、蛍光灯のようなわずかな光でもウェアの臭気を抑制する効果が得られたものと推察された。このことは、アパタイト被覆酸化チタン光触媒コーティングウェアの活用を屋外のみではなく、紫外線量の少ない屋内にも広げられる可能性が示唆された。しかしながら、アパタイトの吸着は長期使用では飽和してしまうため¹⁵⁾、定期的に太陽光などの紫外線に照射し、吸着している物質を分解する必要があるものと考えられる。

本研究において、光触媒作用により主に抑制された臭気成分は、低級脂肪酸類を含む有機酸系および硫黄化合物である硫化水素であった。汗臭などによる体臭の原因は、汗自体の成分（アンモニアなど）ではないことが報告されている^{17, 18)}。本研究においても、温熱運動負荷による発汗後に通常ウェア条件におけるアンモニアの臭気寄与はほとんど増加しなかった。齋藤ら¹⁷⁾は汗臭がある群は無臭群に比べて汗中のアンモニア濃度が低かったことを報告している。汗臭は、エクリン汗およびアポクリン汗などの皮膚からの分泌物が皮膚上の微生物に分解されることにより発生している。主にエクリン汗の乳酸およびグルコースなど、アポクリン汗の脂質などが皮膚常在菌

(*Staphylococcus* 属, *Micrococcus* 属, *Propionibacterium* 属, *Corynebacterium* 属など)によって分解されると酢酸やイソ吉草酸などの低級脂肪酸が発生し、不快臭が生じる¹⁸⁾。また、エクリン汗のアミノ酸など、アポクリン汗のタンパク質なども皮膚常在菌によって分解され、その後硫化水素やアミン系などの臭気成分が発生するといわれている¹⁸⁾。本研究は、発汗後の通常ウェア条件において有機酸系、硫化水素およびアミン系の臭気成分における寄与値が増加しており、このことは上記の臭気発生機序を支持する結果となっている。従って、これらの発汗後に生じる臭気成分をアパタイト被覆酸化チタン光触媒が吸着および分解したと考えられる。

飯田ら¹⁹⁾は、皮膚上の微生物の増殖により分解臭が発生するには、発汗後数時間経過する必要があることを報告している。本研究では、温熱運動負荷を開始してから最後の臭気測定までの所要時間は50分であり、通常ウェア条件における臭気指数は3~4程度増加しただけであったことから、まだ臭気の強さが増加し始めた段階であったかもしれない。より高い強度の臭気が発生した場合、蛍光灯のようなわずかな光では、完全な臭気抑制は困難になると考えられ、照射する紫外線量を増やすなどの対応が必要であると考えられる。さらに、ウェアの光触媒付着量によっても、その消臭効果は変化すると考えられる。

今後は、光の照射条件やウェアへの光触媒コーティング条件などを変えて、アパタイト被覆酸化チタン光触媒コーティングのウェア臭気抑制効果をさらに検討していく必要がある。

4. まとめ

本研究では、アパタイト被覆酸化チタン光触媒コーティングが運動による発汗後のウェア臭気を抑制することを明らかにした。これによって、今まで運動による発汗後のウェア臭気によって不快

やストレスを感じ積極的な運動参加を行えなかった者、あるいは臭いのストレスを感じながら運動を習慣的に実施してきた者に対して、より快適な身体活動やスポーツ環境の提供が可能となる。今後は、臭気の発生条件、光の照射条件、およびウェアへの光触媒コーティング条件などを変えて、アパタイト被覆酸化チタン光触媒コーティングのウェア臭気抑制効果をさらに検討していく必要がある。

謝 辞

本研究の実施にあたり、実験補助としてご協力いただきました中京大学生命システム工学部の小林忠洋氏、山本翔氏、および被検者としてご協力いただきました中京大学生命システム工学部の学生諸氏に厚く御礼申し上げます。また、本研究への助成を賜りました財団法人石本記念デサントスポーツ科学振興財団に深く感謝致します。

文 献

- 1) 財団法人健康・体力づくり事業財団. 健康日本21 (21世紀における国民健康づくり運動について); 健康日本21企画検討会・健康日本21計画策定検討会報告書, pp. 91-101 (1999)
- 2) 下光輝一, 小田切優子, 湧井佐知子, 井上茂, 高宮明子; 運動習慣に関する心理行動医学的研究, デサントスポーツ科学, 20, 3-19 (1999)
- 3) Prochaska J.O., Diclemente C.C., Norcross J.C.; In search of how people change; applications to addictive behaviors, *Am. Psychol.*, 47 (9) : 1102-1114 (1992)
- 4) 大迫政浩, 西田耕之助, 宍田健一; 臭気の感覚的強度に対する不快性の影響—生理的強度と感覚的強度—, 日本衛生学雑誌, 44 (5) : 1002-1008 (1989)
- 5) 小澤七洋, 武安秀俊; 汗臭を除去する肌着の開発, 臭気の研究, 31 (2) : 86-90 (2000)
- 6) Tokunaga Y., Omoto Y., Sangu T., Miyazaki M., Kon R., Takada K.; Sexual differentiation in sensitivity to male body odor, *Int. J. Cosmet. Sci.*, 27: 333-341 (2005)
- 7) 小川徳雄; 新・汗のはなし, アドア出版, 東京, pp115 (1994)
- 8) Kanda F., Yagi E., Fukuda M., Nakajima K., Ohta T., Nakata O.; Elucidation of chemical compounds responsible for foot malodor, *Br. J. Dermatol.*, 122 (6) : 771-776 (1990)
- 9) Fujishima A., Honda K.; Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (5358) : 37 (1972)
- 10) 野浪 亨, 長谷博子, 船越邦夫; アパタイトを被覆した二酸化チタン光触媒の応用, 染色研究, 49 (4) : 1-5 (2005)
- 11) Nonami T., Hase H., Funakoshi K.; Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification, *Catalysis Today*, 96 (3) : 113-118 (2004)
- 12) 野浪 亨, 牧野 純, 平良和博, 小原幸枝, 田中完, 早野純一; アパタイト被覆二酸化チタン光触媒による室内環境保全に関する研究, 21世紀連合シンポジウム—科学技術と人間—論文集, 1: 63-68 (2002)
- 13) 喜多純一, 岡田昌之, 赤丸久光, 木下太生; におい識別装置, におい・かおり環境学会誌, 37 (3) : 172-178 (2006)
- 14) 高橋通正; 不快性をはかる—臭気—, 空気調和・衛生工学, 78 (2) : 71-75 (2003)
- 15) 岩田匡平; アパタイト被覆二酸化チタン光触媒の応用, 軽金属, 55 (12) : 624-628 (2005)
- 16) 加藤真示, 岩田美佐男, 野浪 亨; TiO₂/アパタイト担持光触媒の作成と性質, *J. Soc. Mat. Sci. Japan*, 51 (6) : 599-603 (2002)
- 17) 齋藤暢子, 矢吹雅之; 汗のpHと汗臭の発生, *Aroma Research*, 19 (5-3) : 238-241 (2004)
- 18) 大貫 毅; 最近の体臭発生機構の研究とデオドラント剤の開発, フレグランスジャーナル, 5: 15-23 (2006)
- 19) 飯田 悟, 一之瀬昇, 五味哲夫; 体臭発生機構の解析とその対処 (1) 腋臭に関与する鉄の影響と抗酸化剤の防臭効果, 日本化粧品技術者会誌, 37 (3) : 195-2001 (2003)