

看護・介護現場の快適空間化を目指した「消臭機能の設計」

色染化学チーム 緒方規矩也

要 旨

消臭機能物質の性能に関する知見を得るため、ISO17299-3の測定法を用いてイソ吉草酸、インドール、trans-2-ノネナールを対象とした消臭性能評価を行った。消臭機能物質には性質の異なるゼオライトを7種類用い、それぞれの持つシリカ/アルミナ比や細孔径、比表面積などのパラメーターと、評価結果を比較した。その結果、一部例外となる試料が存在するものの、消臭分野には、対象となる臭気物質をトラップ可能な大きさの細孔径を持ち、比表面積が大きいゼオライトが有利である傾向が示唆された。

また試験の精度について検証したところ、臭気減少率が高いほど評価結果が安定する傾向が見られた。これはゼオライトの性質によるものではなく、試験方法そのものに起因した傾向であると考えられる。

1. 緒言

現在我が国では世界に類を見ないスピードで高齢化が進行しており、今後も高齢者率の増加傾向は続くと言われている¹⁾。これを受けて京都市は介護ビジネスを新たな成長分野と位置付け、介護ビジネスへの新規参入を目指す市内企業への支援施策として「新しい介護支援ビジネス創出研究会」を立ち上げた。この研究会には京都市産業技術研究所（以下産技研）も参画している。研究会が行った介護施設に対するニーズ調査により、看護、介護の現場では臭いが大きな問題となっており、「消臭」に商機が見込まれることが判明した。

この状況を踏まえて、産技研では消臭製品開発を目指す市内企業を支援するために、平成28年度から空間中の臭気物質の分析や、消臭性能の評価技術に係る研究に取り組んでいる²⁻⁴⁾。

実用的な消臭製品を開発するためには、製品の用途や使用環境に応じた適切な機能設計が重要となる。そのためには臭気物質各種に対して、有効な機能物質に関する情報が不可欠となる。例えば、ある機能物質はアミン系の臭気を強く吸着し、別の機能物質はアルデヒド系の臭気への効果が高い、といったように機能物質ごとの傾向を把握することで、製品開発における機能物質の選定に貢献することが可能となる。本報では繊維製品の消臭性能評価の国際規格であるISO17299-3の手法⁵⁾を用いて機能物質の評価を行い、機能物質の持つ性質と評価結果を比較することで、それらの関係性について調査した。調査にあたっては、極性や比表面積などの性質に多様性があり、且つ個々の性質に関する情報が容易に入手可能な機能物質が必要となる。そこで本事業では、条件に合致

する試料として、合成ゼオライトを用いた。本報では、ゼオライトの吸着機構⁶⁻⁸⁾を踏まえ、臭気減少率に影響を与える可能性が大きいパラメーターとして、細孔径、比表面積、シリカ/アルミナ比に着目し、データを解析した。

また企業支援に向けた分析技術を運用していくにあたり、試験の精度に関する知見を得るため、本試験での臭気減少率と標準偏差との関係を調査した。

2. 実験

2.1 試薬及び装置

試薬は富士フィルム和光純薬株式会社製のものを使用した。臭気物質として、イソ吉草酸（特級）、trans-2-ノネナール（一級）、インドール（特級）を用いた。各臭気物質の構造式を図1に示す。

これらの臭気物質をISOで規定された濃度の臭気物質標準液とするため、エタノール（特級）に溶解した。ISO規定における標準液濃度は、イソ吉草酸とインドールでは20 g/L、trans-2-ノネナールでは10 g/Lである⁹⁾。

機能物質には、和光純薬が揮発性有機化合物の除去や

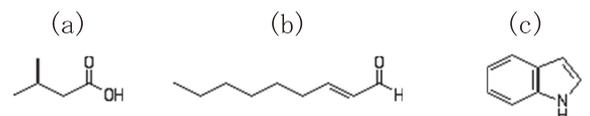


図1 実験に用いた臭気物質
(a)イソ吉草酸(汗臭)、
(b)trans-2-ノネナール(加齢臭)、
(c)インドール(便臭)

表1 ゼオライトの諸元

品名	細孔径 (nm)	比表面積 (BET m ² /g)	シリカ/ アルミナ比
HS-320 水素 Y	0.9	550	5.5
HS-320 ナトリウム Y	0.9	700	5.5
HS-341 アンモニウム Y	0.9	700	7
HS-500 カリウム L	0.8	280	6.1
HS-642 ナトリウム モルデナイト	0.7	-	18
HS-690 水素 モルデナイト	0.7	420	240
HS-720 カリウム フェリライト	0.48	170	18

脱臭用途に推奨する、合成ゼオライトHSシリーズの全7種類を用いた。

使用した合成ゼオライトの諸元を表1に示す⁹⁾。

分析装置には、日本電子株式会社製のガスクロマトグラフ質量分析計JMS-Q1050GC(以下GC-MS)を用い、分離カラムにはアジレント社製の無極性キャピラリーカラムDB-5MS(内径0.25 mm, 長さ30 m, 膜厚0.25 μm)を採用した。

GC-MS測定におけるキャリアガスには純度99.9999%のヘリウムを用いた。

2.2 消臭性能評価

合成ゼオライト0.01 gを精秤し500 mlの三角フラスコに加えた。このサンプル量はISO17299-3に規定される繊維の試験片量が0.5 gであることから、現実的な加工量である2 wt%となるように設定したものである。このとき、測定する臭気物質ごとに、ゼオライトのっていないブランクのフラスコも用意した。三角フラスコ内を窒素ガスでパージし、臭気物質標準液を5 μl注入した。フラスコの口をパラフィルムでシールし、20℃の環境下で2時間静置した。2時間後、フラスコ内部のガスを均一化するため振り混ぜ、試料ガス1 mlをGC-MSに注入した。

試料の注入方法はスプリット注入(スプリット比

1:20)で気化室温度は250℃, カラム流量は1 ml/minに設定した。カラムオープンの温度条件は定値運転で、イソ吉草酸を70℃, trans-2-ノネナールとインドールを120℃とした。

測定は3回行い、平均臭気減少率(%)はGC-MSのピーク面積から以下の式で算出した。

$$ORR = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(S_{bi} - S_{mi})}{S_{bi}} \times 100$$

ORR: (平均) 臭気減少率(%)

S_b: ブランク試験のピーク面積値

S_m: サンプルを用いた試験でのピーク面積値

3. 結果と考察

3.1 各種臭気物質に対する臭気減少率とゼオライトの性質との関係

測定により得られた平均臭気減少率と標準偏差を表2に示す。

まず、ゼオライトの構造に起因する吸着性について検討した。ゼオライトはナノ孔を有していることから、内部表面積が外部表面積の100倍以上となることが一般的である。このような細孔空間内に取り込まれた吸着質は、周囲のあらゆる壁から分子間力の影響を受け、吸着状態を取るとされている⁶⁾。そこで、細孔の大きさが臭気減少率に与える影響について検討した(図2)。

図2より、細孔径が最小の0.48 nmであるHS-720カリウムフェリライト(以下: HS-720)は他のゼオライトに比べ臭気減少率が低い傾向が見られた。そこで、細孔径に影響を受ける要素である臭気物質の分子サイズに着目したところ、イソブタン(C₄H₁₀)の動的分子径が0.5 nmであることから¹⁰⁾、イソ吉草酸(C₅H₁₀O₂)、インドール(C₈H₇N)、trans-2-ノネナール(C₉H₁₆O)の分子はHS-720の細孔よりも大きいことが推定された。そ

表2 臭気減少率と標準偏差

品名	イソ吉草酸		trans-2-ノネナール		インドール	
	平均臭気減少率 (%)	標準偏差	平均臭気減少率 (%)	標準偏差	平均臭気減少率 (%)	標準偏差
HS-320 水素 Y	99.1	0.2	98.5	0.1	93.7	2.5
HS-320 ナトリウム Y	97.9	0.9	64.1	5.1	90.0	1.8
HS-341 アンモニウム Y	99.5	0.1	98.4	0.4	98.4	0.7
HS-500 カリウム L	99.0	0.4	90.0	0.5	87.7	2.3
HS-642 ナトリウム モルデナイト	99.2	0.2	92.3	1.3	76.3	1.3
HS-690 水素 モルデナイト	99.5	0.2	97.5	0.6	98.9	0.2
HS-720 カリウム フェリライト	67.1	1.3	74.2	2.6	47.9	1.4

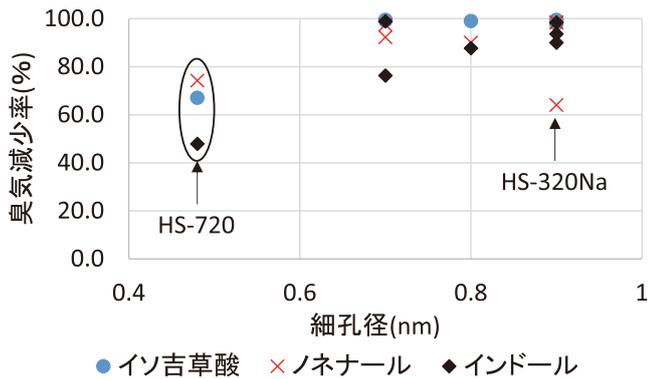


図2 細孔径と臭気減少率の関係

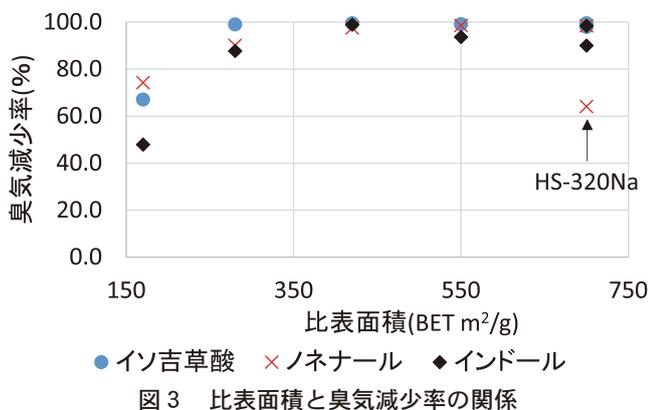


図3 比表面積と臭気減少率の関係

のため、細孔内へのトラップが抑制され、臭気減少率の低下につながったと考えられる。このことから、本試験の条件においては、対象となる臭気物質に対して、十分な大きさの細孔径を持つゼオライトを選択することが消臭に有利であることが示唆された。

他方で、細孔径が0.9 nmのHS-320ナトリウムY（以下：HS-320Na）に対するtrans-2-ノネナールの臭気減少率は、HS-720の結果よりも小さい値を示した。このことは、臭気減少率は細孔径のみで決定されるものではないことを示している。

次に比表面積と臭気減少率の関係を図3に示す。

図3より、大部分の試料において、比表面積が大きくなるに従い臭気減少率が上昇する傾向が見られた。ゼオライトの吸着は主として吸着質を細孔内に取り込むことによって生じるため、一つ一つの細孔が主要な吸着サイトとなる。ここで、細孔はゼオライトの結晶骨格構造に起因することから、細孔同士は均質で各々の吸着能力に差は無く、またその数は有限である。そのため、ゼオライトに対する吸着は一般的にLangmuir型の吸着等温線を示すとされている⁷⁾。比表面積は、細孔の数、すなわち吸着サイトの数に関与する数値であるため、これが増

加することが臭気減少率の上昇に寄与した可能性が考えられる。

しかしながら、細孔径との比較において不規則な結果を示したtrans-2-ノネナールに対するHS-320Naの臭気減少率は、比表面積との比較においても、上記の傾向に当てはまらない結果となった。このような結果となった理由については、ゼオライトのカチオン種の影響や臭気物質の性質など、様々な要因が考えられるが、今回の実験では特定に至らなかったため、今後さらなる検討が求められる。

次にゼオライトの吸着における極性相互作用に関わる要因について検討した。ゼオライトの極性相互作用は結晶骨格に含まれるアルミナ構造およびその近傍に存在する交換性カチオンに起因する⁸⁾。そのため、ゼオライト骨格中のシリカに対するアルミナの比率が高い、つまりはシリカ/アルミナ比が小さいゼオライトほど極性物質に対して高い親和性を示す。そこで、シリカ/アルミナ比と臭気減少率との比較を試みたが、両者の間に明確な関係性は見られなかった。

以上の結果から、ISO17299-3の試験条件における臭気減少率には、ゼオライトの極性に関わる値であるシリカ/アルミナ比よりも、構造に関係する細孔径と比表面積の値がより大きな影響を持つ傾向が示唆された。

3.2 試験の精度と臭気減少率との関係

試験の精度について検討を行った結果、臭気減少率が高い試料ほど標準偏差が小さく、評価結果が安定する傾向が見られた。とりわけ、今回の試験では臭気減少率95%を超える試料については標準偏差が全て1%未満となっており、これは消臭性能が十分に高い試料であれば、測定結果のばらつきが極めて小さくなることを示している。

このような傾向は、ISOがポリエステル消臭加工布を用いて実施したラウンドロビテストでも同様に見られたことから⁵⁾、ゼオライトに固有の現象ではなく、試験方法そのものに起因したものであると推察される。

このような傾向が見られた原因については、2つの理由が考えられる。1つは消臭性能が高い機能物質の場合、吸着した臭気物質の再放出が少なく、フラスコ内の臭気物質が低濃度で安定するためと考えられる。2つ目としては統計的な要因の影響が考えられる。本報での実験操作はブランク試験も含めすべて同一であるため、操作によって生じるGC-MSピーク面積値の相対的なばら

つきは試料の種類によらず同程度であると推定できる。データ群同士の相対的なばらつきが同程度であれば、平均値が小さいデータ群の方が標準偏差は小さくなる¹¹⁾。そのため消臭性能が高い、すなわちピーク面積値の小さい試料では、操作に起因する誤差の影響が相対的に小さくなり、測定結果が安定化する。また、以上の理由から、同一の原理を用いた評価方法であれば、他の臭気物質を対象とした試験においても同様の傾向がみられると考えられる。

また、この傾向は企業支援の際にも有用であると考えられる。n = 3 のとき平均臭気減少率95 %、標本標準偏差1 %となる精度での測定において、結果のばらつきがt分布であると仮定すれば、統計的には99 %の確率で臭気減少率が95 ± 5 %の範囲内に収まる¹²⁾。このように、高性能な試料の評価結果が不規則的に低い値となる確率は極めて小さい。そして、消臭製品の開発に際しては、性能が低く測定結果のばらつきが大きい試料について着目する意義は少ない。そのため、臭気減少率が90 %未満の試料は機能物質の候補から除外するなどの形で運用することで、少ない試験回数であってもスクリーニング法として有用であると考えられる。

4. 結言

市内企業の消臭製品開発支援に資する知見を蓄積するため、ISO17299-3の手法により3種類の臭気物質に対する7種類の合成ゼオライトの消臭性能を評価した。

今回の試験においては、除去対象となる臭気物質をトラップできる大きさの細孔径を持ち、比表面積が大きい、つまりは吸着サイトの数が多いゼオライトが消臭に有利である傾向が示唆された。例外として、充分な細孔径と比表面積を持つHS-320Naのtrans-2-ノネナールに対する臭気減少率が小さかったものの、他の試料については上記の傾向に従う結果となったことから、消臭製品開発における機能物質の選定に際しては、物質の特性に関する情報を活用することで候補を絞り込める可能性が示された。

また試験の精度について検証したところ、臭気減少率が高いほど評価結果が安定する傾向が見られた。特に、臭気減少率95 %を超える試料については全て標準偏差が1 %未満となっており、非常に高い精度となっている。このことは、機能物質の候補の中から性能が不十分なものを除外する際には、試験回数n = 3以下の場合でも有用な情報が得られることを示している。

今後、本評価方法を応用し、種々の機能物質の消臭性能を評価し、その情報を蓄積していく。また、それらを解析することで、機能物質の性質が消臭性能に与える傾向を捉え、市内企業の消臭製品開発支援へと繋げていく。

引用文献

- 1) 国立社会保障・人口問題研究所：日本の将来推計人口(平成29年推計)。
- 2) 緒方規矩也：京都市産業技術研究所研究報告, No.9, P.73(2019)。
- 3) 緒方規矩也, 津村幸夫：京都市産業技術研究所研究報告, No.8, P.100(2018)。
- 4) 緒方規矩也, 津村幸夫：京都市産業技術研究所研究報告, No.7, P.89(2017)。
- 5) 国際標準化機構：ISO17299, (2014)。
- 6) 堤和夫：表面化学, Vol.21, No.1, p.10(2000)。
- 7) 瓜田幸幾：Adsorption News, Vol.29, No.1, p.17 (2015)。
- 8) 稲岡亘, 井川一成：東ソー研究報告, Vol.32, No.2, p.105(1988)。
- 9) 富士フイルム和光純薬株式会社：“製品情報：合成ゼオライト・モレキュラシーブス”, <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/category/01677.html>, (参照2020.03.30)。
- 10) 久野博：配管技術, No.59, Vol.9, p.28, (2012)。
- 11) とやま統計ワールド：“統計指標のかんどころ”, <http://www.pref.toyama.jp/sections/1015/lib/kandokoro/index.html>, (参照2020.05.15)。
- 12) 大村平：“統計のはなし”, p116, 日科技連出版社 (2002)。