

生活環境中の臭気成分に対する電解水の消臭効果

野村 正人^{†1}, 新長 琢磨^{†2}, 佐々木 大五朗^{†2}, 根岸 忠志^{†2}, 西川 直樹^{†2}

Deodorizing Effect of Electrolyzed Water on Odor Components Existing in Living Environment

Masato NOMURA^{†1}, Takuma SHINCHOU^{†2}, Daigoro SASAKI^{†2},
Tadashi NEGISHI^{†2} and Naoki NISHIKAWA^{†2}

Abstract

In this study examines deodorizing effects of acid electrolyzed water and alkaline electrolyzed water on 12 types of odor components which commonly exist in the living environment. To obtain acid electrolyzed water and alkaline electrolyzed, saline solution and hydrochloric acid were used as electrolytes. The results indicated that purified water, acid electrolyzed water, and alkaline electrolyzed water have high deodorising effects on carboxylic acid group odor components. While, only acid electrolyzed water exhibited a significant deodorizing effect (over 90%) on ally mercaptan and ally methylsulfide.

Keywords: deodorizing effect, electrolyzed water, odor component, acidic electrolyzed water, alkaline electrolyzed water.

1. 諸言

近年、多くの人々が個性豊かな生活スタイルを求める傾向が強くなり、それぞれの生活環境にも大きな変化がもたらされている¹⁾。同時に、このような中で特に悪臭を含む生活環境の改善が求められている。現在、臭気成分として指定されている22種類の化合物以外にも、新たな”におい(臭い)”にも気を使いながら生活を営んでいる人々が増加している²⁾⁻⁴⁾。また、我国では少子高齢化が進み、それともなう人材不足が製造分野や農業分野などの雇用体制の中で進み、それを補うために急激なグローバル化が進んでいる。このような社会環境の中で個々の食生活に目を向けると、出身国の特徴あるさまざまな香辛料などを添加した食材を用いた調理が行われ、これらから発生する複合臭や個々の好みに合った調味が作られ、風味に対する感じ方の意識が変わり、同時に、におい(臭い)に対する認識も大きく変わってきている^{5),6)}。一方、産業界では工場や事業場から発生する悪臭(アンモニア、硫化水素など)は恒常的に広範囲にわたり放出されるなど地域環境に悪影響を及ぼし、付近に住んでいる人々からは時には苦情として公的機関へ連絡され規制指導(悪臭防止法)が行われ、作業内容の改善策等が求められている^{7),8)}。これらの悪臭問題の対策として、数多くの消臭機能を持った化学成分を配合した製品や環境機器類が開発

されている。その消臭方法には主に中和消臭、吸着脱臭、洗浄脱臭、噴霧消臭、オゾン脱臭、および生物脱臭などの化学的、あるいは物理的操作による手段が取られている⁹⁾⁻¹¹⁾。今回、著者らは食塩水を被電解質とする電気分解¹²⁾⁻¹⁴⁾で生成される酸性電解水(除菌効果を特徴とする)とアルカリ性電解水(洗浄効果を特徴とする)の用途開発の一つとして、快適な生活空間の改善に利用することが可能か否かについて検討した。すなわち、2種類の電解水を用いて、アンモニア臭を含む身近な12種類の臭気成分に対する消臭効果を行ったところ、それぞれの電解水の特徴が発揮された興味ある知見を得ることができたので報告する。

2. 実験

2.1. 電解水の生成方法

消臭剤効果を目的として使用した酸性電解水は陽極から生成されるものであり、次亜塩素酸を主成分とする次亜塩素酸水である。被電解質の一つである食塩水溶液(0.2%以下)を当社が開発した電気分解装置(ESS-ZERO III、TECH Co.)を用いて、陽極側から生成したもので、その物性はpH約3.0~5.0の範囲で、その塩素濃度は20~60ppmを有するものである。一方、陰極から生成したアルカリ性電解水は約0.02%水酸化ナトリウムを含む水溶液で、そ

^{†1} 近畿大学名誉教授

^{†2} (株)テックコーポレーション

Professor Emeritus Kindai University

Techcorporation Co., Ltd.

の物性は pH11~12 の範囲を有するものである。

2.2. 12 種類の臭気成分の調製

2 種類の電解水(酸性電解水, およびアルカリ性電解水)1g をそれぞれ試験容器(1L ガラス容器)に取り, 予め 12 種類の臭気成分の初期濃度(アンモニア 150ppm, トリメチルアミン 20ppm, アセトアルデヒド 100ppm, 2-ノネナール 5ppm, 酢酸 50ppm, イソ吉草酸 50ppm, 硫化水素 20ppm, メチルメルカプタン 5ppm, アリルメルカプタン 0.33ppm, アリルメチルスルフィド 0.56ppm, ジメチルジスルフィド 1ppm, およびジメチルトリスルフィド 1ppm)を既報の方法¹⁵⁾に準じて調製した。

1) ガス検知管(市販品)による消臭測定

2.1)の項で初期濃度に調整した 7 種類の臭気成分(アンモニア, トリメチルアミン, 酢酸, イソ吉草酸, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, 硫化水素, およびメチルメルカプタン)については, 既報¹⁵⁾に準じてガス検知管(北川式ガス検知管; 光明理化学(株)製)を用い測定した。

2) 2-ノネナールおよび硫黄化合物の消臭測定

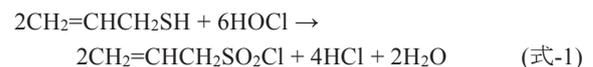
2.1)の項で初期濃度に調製した 2-ノネナール, ならびに 4 種類の硫黄化合物(アリルメルカプタン, アリルメチルスルフィド, ジメチルジスルフィド, およびジメチルトリスルフィド)については, 既報¹⁵⁾に準じて GC 分析(GC-2014AF, 榊島津製作所製; 分析条件は, カラム: Packed Column (3.2mm×2.1m i. d.), カラム温度: 120°C, キャリアガス: N₂ (50mL/min), 検出器: FID))を行い測定した。

3. 結果および考察

今回使用した酸性電解水には殺菌効果があり, また, アルカリ性電解水には洗浄効果など, さまざまな機能が存在していることが明らかにされている¹⁶⁾。酸性電解水は次亜塩素酸が主成分であり, 食品添加物の殺菌科として指定されており, その有効塩素としては次亜塩素酸, 次亜塩素酸イオン, および塩素が存在している。pH が高くなるごとに, その存在状態が異なり, そのことから殺菌力は酸性側で強く, アルカリ性側では急激に低下する性質がある。そのアルカリ性電解水は, 油脂の乳化, あるいはタンパク質の分解など有機物の汚れの除去に優れた効果を発揮することから, 清掃などにも使用されている¹⁷⁾。今回, これらの電解水の機能性の一つである消臭効果について検討した。すなわち, 最近の身近な生活環境問題の一つとして, 最も苦慮しているものとして, 臭気に対する問題が取り上げられている。その対策としては化学反応で消す方法, 抑え込む物理的方法, 微生物を活用した方法,

および芳香成分を利用する方法¹⁸⁾⁻²²⁾などがあり, それぞれの臭気に対し, いずれかの方法が用いられている。

そこで著者らは, 生活空間の中で悪臭成分として身近な所に存在している 12 種類の臭気化合物に対する消臭効果を検討した結果を表 1 に示す。臭気化合物を A グループ(以下, 窒素系; アンモニア(NH₃), トリメチルアミン(TMA)), B グループ(以下, アルデヒド系; アセトアルデヒド(AAA), 2-ノネナール(2-NA)), C グループ(以下, 脂肪酸系; 酢酸(AA), イソ吉草酸(IVA)), および D グループ(以下, イオウ系; 硫化水素(H₂S), メチルメルカプタン(MM), アリルメルカプタン(AM), アリルメチルスルフィド(AMS), ジメチルジスルフィド(DMDS), ジメチルトリスルフィド(DMTS))に分けて, それぞれの消臭効果の有無について検討した。また, 比較物質として, 精製水による効果を検討(表 1)した。その結果, 酸性電解水の特徴的な効果が発揮され, イオウ系の臭気成分である D グループの 5 つの化合物の中でも特異的にネギ属(タマネギ, およびニンニク特有の臭い成分)の植物由来であるイオウ系化合物の一種で不快な臭いを放出する AM, および AMS(長い時間持続する成分)の 2 成分に対して, 高い消臭効果が発現し 90% の消臭率を占めることが確認できた。その中でもストレス臭として, 最近, 我々の体は高度情報化社会の中にさらされており, 日常生活に潜んでいる心理的, あるいは緊張感などの要因によるさまざまなストレスから汗のにおいと異なるにおいとして発生する AM(その他, DMTS)が確認されていることから, 酸性電解水の一つの活用として洗濯分野などに利用できるものと考えられる。その反応(式-1)は,



が生起しているものと考えられる。

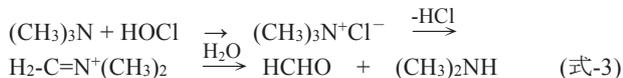
つぎに, A グループの窒素系臭気成分で畜産農家や養鶏乾燥場の主な発生源である NH₃, および観賞用植物, 海魚や甲殻類の腐敗によって自然界に広範囲にわたって発生している TMA に対しては, 期待した消臭効果が発現したが, 特に酸性電解水では著しい消臭率(約 78~99%)が発現することを明らかにした。これらの化合物はいずれも水溶性があることから, 酸性電解水と接触するとアンモニアは(式-1')→(式-2')→(式-2'')の反応が連鎖的に生起し, クロラミン→ジクロラミン→トリクロラミンと変化し無臭になるものと考えられる。一方, 次亜塩素酸を含む酸性電解水を使用した TMA との反応では窒素上に非共有電子対を持っていることから塩基性を示し求核剤である HOCl との反応が生起するものと考えられる²³⁾⁻²⁵⁾。すなわち, アミン類と塩素との反応の強さは第 1 級アミン

Table 1. Deodorizing effect on 12 kinds of odor components

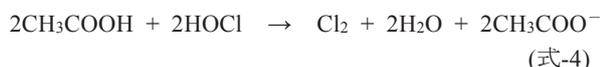
Odor component Sample	Ammonia	Trimethyl amine	Acetaldehyde	Nonenal	Acetic acid	Isovaleric acid
Purified water	74.4 ^{a)}	78.4	18.7	16.6	97.0	97.6
Acid electrolyzed water	78.6	>98.5	18.7	20.5	98.0	97.6
Alkaline electrolyzed water	64.3	78.4	12.5	10.4	>98.0	>97.6
Odor component Sample	Hydrogen sulfide	Methyl mercaptan	Allyl mercaptan	Allyl methyl sulfide	Dimethyl disulfide	Dimethyl trisulfide
Purified water	0.0	6.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Acid electrolyzed water	0.0	33.3	>90.0	>90.0	0.0	0.0
Alkaline electrolyzed water	0.0	11.1	0.00	0.00	0.00	0.00

a) Deodorization rate(%).

>第2級アミン>第3級アミンの順であり、最も反応性が低い第3級アミンとHOClとの反応ではアルキルトリメチルアンモニウム塩を形成した後、(式-3)に示したような反応が生起し、TMA特有の臭いが低減されるのではないかと考えられる。



また、アルカリ性電解水で処理した場合には、H₂S, DMDS, および DMTS に対して、全く消臭効果が認められず、また、精製水を使用した消臭効果についても検討したところ、同様に全く消臭効果は認められなかった。MM ではアルカリ性電解水、および精製水でも僅かながら消臭効果(約 6~11%)が認められたが、酸性電解水ではこれらに比べて約 3~5 倍の消臭率(33.3%)で発現することが確認できた。一方、アルデヒド系臭気成分で、C グループある脂肪酸系臭気成分である AA、および日常生活の中で人体の臭気(汗、足、および加齢成分)として、また、多くの植物油中に含まれている天然物由来の脂肪酸でチーズ臭を発し刺激的な不快感を与える他に、大規模な畜産事業や化学工業分野などで発生し嫌われている IVA に対して、3 種類の溶液はほぼ同程度の消臭効果(消臭率:約 97~98%)が発現することを確認した。今回の脂肪酸系(AA, IVA)悪臭成分はいずれも水溶性が強いことから水溶液に分散すると、同時に酸性電解水中に存在する次亜塩素酸と反応(式-4)する。また、アルカリ電解水に存在する水酸化ナトリウムと反応(式-5)し、次のような中和反応で消臭効果が発現したものと考えられる。



以上、身近な悪臭成分に対する電解水の活用として、悪臭成分の酸性、あるいはアルカリ性を有することと、マイナスイオンを持つ窒素系化合物とプラスイオンを持つイオウ系化合物に対しては、大量の電解水が存在することにより、マスキングと同時に中和反応などの化学反応も生起して消臭効果をもたらされるものと考察した。このようなさまざまな作用により、その消臭活性にも大きな影響を及ぼし、その相違が現れたものとする。

4. 参考文献

- 1) 太田恵理子, 若者のライフスタイル -成熟社会に生きる若者と格差- *Japan Marketing Academy*, Vol. 36, No. 4, pp. 5-22 (2015).
- 2) 山川正信, 西田耕之助, 悪臭成分組成と臭気感覚の関係, 日衛誌 (*Jpn. J. Hyg.*), 第 37 巻, 第 2 pp. 557-565 (1982).
- 3) 矢野寛子, 生垣加代子, 官能試験と機器分析による複合臭の評価, ㈱東レリサーチセンター (*The Trc News*), pp. 1-3 January 2017.
- 4) 小林彰夫, 食品香料成分の化学的研究 -最近の進歩- *Nippon Nogeikagaku kaishi*, Vol. 73, No. 1, pp. 23-30 (1999).
- 5) 東 実千代, 佐々尚美, 生活環境中においてに対する意識とにおい関連製品の使用実態 -共学・女子大学生を対象としたアンケート調査より-, 日本家政学会, 日本家政学会研究発表, Vol. 64, p. 235 (2012).
- 6) 長谷博子, 丸山眞澄, 佐橋那央子, 平林由果, 生活の中の香りに対する意識調査, 日本家政学会, 日本家政学会研究発表要旨集, Vol. 68, p. 20 (2016).
- 7) 悪臭防止法, 昭和 46 年 6 月 1 日法律第 91 号.
- 8) 悪臭防止法施行規制, 昭和 47 年総理府令, 第 39 号.
- 9) 安藤忠夫, 特集・臭気問題の現状と課題 消・脱臭剤による臭いの除去, 環境技術, Vol. 20 (5), pp. 334-339 (1991).

- 10) 独立行政法人 工業所有権情報・研修館, 平成 17 年度特許流通支援チャート 一般 16 消臭・脱臭剤(化学的対応), 2006 年 3 月.
- 11) 大迫政浩, 西田耕之助, 芳香性消臭剤の感覚的消臭機構に関する研究, 人間工学, **Vol. 26**, No. 5, pp. 271-282 (1990).
- 12) 呉 紅, 森松伸一, 島越由紀子, 中野隆史, 河邊圭吾, 柿本香, 花田秋江, 中井益代, 下川樹也, *Helicobacter pylori* の食塩水電気分解産物による消毒効果について, 環境感染, **Vol. 11** (3), pp. 203-206 (1997).
- 13) 竹ノ内敏一, 酸性電解水に浸漬した純鉄表面の腐食挙動, *Zairyo-to-Kankyo*, **61** (12), pp. 495-502 (2012).
- 14) 小関成樹, 伊藤和彦, カット野菜の電解水殺菌におけるアルカリ性電解水の前処理効果, 日本食品科学工業会誌, **Vol. 47** (12), pp. 907-913 (2000).
- 15) S. Wu, M. Tokuda, A. Kashiwagi, A. Henmi, Y. Okada, S. Tachibana and M. Nomura, Evaluation of the fatty acid composition of the seeds of mangifera indica L. and their application. *J. Oleo Sci.*, **Vol. 64** (5), pp. 479-484 (2015).
- 16) 堀田国元, 調理と機能水, 日本調理科学会誌, **Vol. 43**, No. 4, pp. 275-278 (2010).
- 17) 強電解水企業協議会 (2002), 強酸性電解水用マニュアル(食品添加物 強酸性次亜塩素酸水用)および微酸性電解水マニュアル(食品添加物 微酸性次亜塩素酸水用).
- 18) O. Negishi, Y. negishi, T. Ozawa, Effects of food materials on removal of Allium-specific volatile sulfur compounds, *J. Agric. Food Chem.* **Vol. 50** (13), pp. 3856-3861 (2002).
- 19) B. Gutarowska, K. Matusiak, S. Borowski, A. Rajkowska, B. Brycki, Removal of odorous compounds from poultry manure by microorganisms on perlite bentonite carrier, *J. Environ. Manage*, **Vol. 141** (1), pp. 70-76 (2014).
- 20) S. Tanaka, K. Boki, Adsorption of various kinds of offensive odor substances on activated carbon and zeolite, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **Vol. 23** (1), pp. 524-530 (1979).
- 21) S. Rappert, R. Muller, Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries, *Waste Management*, **Vol. 25**, pp. 887-907 (2005).
- 22) 呉 妹嫻, 邊見篤史, 立花伸哉, 野村正人, 臭気成分に対するマンゴー種子由来の脂肪酸類の消臭効果, 近畿大学工学部「近畿大学工学部研究報告」, **No. 49**, pp. 1-6 (2015).
- 23) J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 4th ed, ; *Wiley: New York*, **1992**, p. 1495.
- 24) R. A. Larson and E. J. Weber, *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*. Lewis Publishers: *Boca Raton*, **1994**, p. 433.
- 25) A. D. Shah and W. A. Mitch, Halonitroalkanes, Halonitriles, Haloamides, and N-Nitrosamines: Critical Review of Nitrogenous Disinfection By-product formation Pathways. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **Vol. 46** (1), pp. 119-131.