

簡易な消臭性試験法の開発

片山直浩*
松田克哉*
中居千和*
浜岡容子**

酢酸臭気ガスを対象として、検知管法による簡易なスクリーニング用消臭性試験法を開発した。本手法を用いることで、パーミエーター等の臭気ガス発生用装置を使わずに、汎用実験器具のみで簡便に消臭性試験が実施できることが分かった。

1. 緒言

近年、より快適に暮らしたいというニーズに答えて、使い勝手のよい居住空間向けの消臭関連製品が発売されている¹⁾。加えて空間向けの消臭関連製品だけでなく、壁紙や衣類などで消臭効果が謳われる製品が販売されており、消臭性は今後の素材開発において重要な観点の一つであるといえる。

その消臭性の程度を評価するための消臭性試験は、布に対して SEK マーク認定機関²⁾が設定されている。SEK マーク認定消臭性試験では、アンモニア、酢酸、イソ吉草酸、ノネナール、メチルメルカプタン、硫化水素、インドール、アセトアルデヒド、ピリジン、トリメチルアミンを対象とした試験がある。加えて消臭試験臭気カテゴリーの中には、タバコ臭、生ごみ臭、排せつ臭及びアンモニア臭、汗臭が指定されており、例えば、汗臭の試験は、アンモニア、酢酸及びイソ吉草酸の臭気ガスで実施される³⁾。このように SEK マーク試験機関であれば、多様な臭気ガスの消臭性試験の実績があり、信頼性の高い結果が得られるため、素材や加工法の開発には非常に強力なツールとなる。しかしながら、分析機関での依頼試験は一般に高価であるため、開発中の素材や加工法のスクリーニングには適さない。また、自社内で試験をするにしても、SEK マーク認定機関の手法を導入するのであれば、臭気ガス調整器具やテドラーバック等の必要な物品が高価であること、臭気ガスの調製が困難であることなど、自社内での実施は容易ではない。

自主管理を目的とする測定においては、特に法的な測定義務が生じない場合は、コストがかからないことが要求されるが、精度は多少悪くても問題ない⁴⁾。例えば、パーミエーター等の臭気ガス発生装置を用いずに簡便に消臭性試験を実施した報告⁵⁾がある。こ

の報告では、初期ガスを調製する際、測定容器に必要な臭気成分を液体や固体として秤量して加えており、気体を秤量する必要がなく非常に簡便で優れた方法である。ただし、初期ガス濃度の再現性についての記述はなく、どの程度の精度で初期ガスが調製できているかが明らかではなかった。

初期ガス濃度の再現性は、SEK マーク消臭性試験において重要である。この試験では、2 時間後、空の試験容器と試料を入れた試験容器の臭気濃度の差を空の試験容器の臭気濃度で割ることで臭気減少率 R を算出する⁶⁾(図1、式1)。ここで、 R は臭気減少率、 S_b は試料なしの試験容器の臭気濃度、 S_m は試料の入った試験容器の臭気濃度である。この手法は、容器による吸着と臭気ガスの漏れを引き算で相殺できるメリットがある。しかし、仮にブランク測定と試料入り容器に注入された初期ガス濃度が異なっていれば、結果は信頼できなくなってしまう。以上から、初期ガス濃度の再現性は、消臭性試験で重要である。

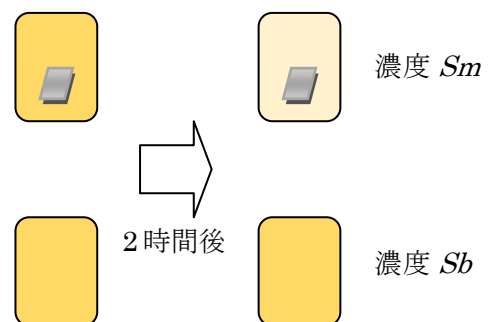


図1 消臭性試験のイメージ

$$R = \frac{S_b - S_m}{S_b} \quad \dots (式1)$$

初期ガスの調整に関して、容器にも課題がある。前

述の簡便な消臭性試験の報告⁵⁾では、32L のデシケータ4つが使われているが、高価であるため簡単に購入できるものではない。加えて、小型化するには、小さな容器に、より少量の臭気ガス発生成分を加える必要があり、さらに精度が高い注入方法が求められる。

前述の事項を踏まえ本検討では、簡単かつ安価な消臭性のスクリーニング法開発を目的とする。具体的には、臭気ガスの簡便な調製法及び再現性の評価、安価な試験容器、簡便な測定法に着目し検討を行った。

2. 実験

2.1 臭気ガスの調製

SEK マーク認定消臭性試験では、機器試験と官能試験で消臭性を判断している²⁾。モデルとなる臭気ガスは、SEK マーク認定消臭性試験において、水分補正が不要な1レンジの検知管を使用することで、官能試験を省略し機器試験のみで対応できるとされている⁷⁾酢酸をモデルとした。

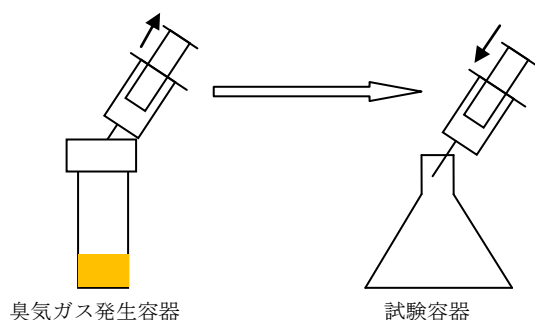


図2 直接注入 (DI) 法のイメージ図

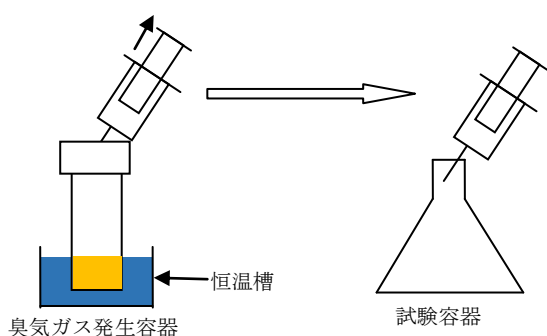


図3 恒温直接注入 (HDI) 法のイメージ図

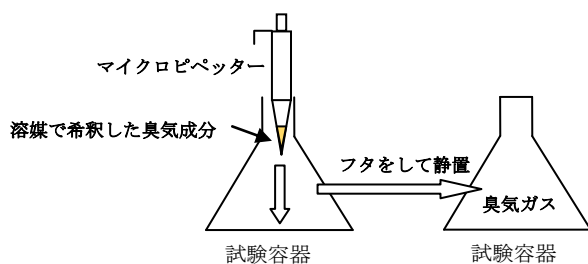


図4 溶媒希釈 (DS) 法のイメージ図

臭気ガスの調製におけるばらつきの要因は、①ヘッドスペースガス濃度のばらつき、②シリンジ操作のばらつき、が考えられる。これらの影響を評価するため、ヘッドスペースガスをシリンジで直接容器に導入する直接注入 (DI) 法、ヘッドスペースガスを恒温槽で発生させる恒温直接注入 (HDI) 法、有機溶媒で希釈した酢酸を容器に注入する溶媒希釈 (DS) 法の3つ (図 2~4) を検討することとした。3つの各種法で生じるばらつきの要因①、②の関係を表 1 に示す。各々の方法で、各 6 回ずつ得られた臭気ガスの測定を行った。

なお、容器については、再利用が可能であること、安価であること、を満たす容器として、500mL 三角フラスコにパラフィルムでふたをしたものを利用することとした。

表 1 ばらつきの要因と実験法における影響の程度

ばらつきの要因	DI 法	HDI 法	DS 法
①ガス濃度*	大	小	なし
②シリンジ操作**	あり	あり	なし

*ヘッドスペースガス濃度のばらつき、**ガス用シリンジ操作のばらつき

2.2 直接注入 (DI) 法

酢酸のヘッドスペースガスをシリンジに 1.0mL 採取し、三角フラスコ (500 mL) に注入し、パラフィルムで密閉して 30 分静置することで初期ガスを調製した。

2.3 恒温直接注入 (HDI) 法

酢酸のヘッドスペースガスを 25°C の恒温水槽につけた容器中で発生させ、DI 法と同様に初期ガスを調製した。

2.4 溶媒希釈 (DS) 法

SEK マーク認定試験の中でも、ガスクロマトグラフで分析するノネナール、イソ吉草酸、インドールは、エタノールに溶解させた溶液をフラスコ内に滴下することで初期ガスを調製する⁶⁾。また、アンモニア水を滴下することで初期ガスを調製する方法も知られており⁸⁾、DS 法は消臭性試験において注目されていないだけで、一般的な方法である。

希釈する溶媒としては、酢酸検知管での測定を妨害しないと推定できる非酸性の物質であること、酢酸と混和すること、親水性の吸着サイトに吸着しやすい酢酸との競合吸着を少なくするため、親水性官能基をもたないこと、揮発性が高いこと、安価であること、

入手が容易であること、分析条件において酢酸と化学的に反応しないことを満たすものとして、ヘキサンを選択した。

酢酸（液体、34 mg）をメスフラスコ（50 mL）に加え、ヘキサンを標線まで注ぐことで酢酸ヘキサン溶液を調製した。この溶液（0.1 mL）を三角フラスコ（500 mL）に注入し、30 分静置することで、初期ガスを調製した。

2.5 検知管試験

検知管を用いた試験では、ガステック製 No.81 酢酸用検知管を用い、ガステック SG-2 吸引器を用いて、100 mL のガスを吸引した。

2.6 ヘキサン溶媒の検知管への干渉効果の検証

使用する検知管（ガステック製 No.81 酢酸用）は、酸性ガスと反応し色が変化することが知られている。DS 法で作製した初期ガスには、酢酸ガスの他にヘキサンガスが含まれているが、ヘキサンは中性のガスであるため、測定結果に干渉することは考えにくい。ただし、これまで検証された報告がないので確認する必要がある。ガスクロマトグラフ（GC）では、検出前に各成分が分離されるため、ヘキサンが含まれていたとしても、酢酸に相当するピークの値は変化しない。そこで、検証方法として、複数の酢酸ガスの濃度において、ガスクロマトグラフと検知管の測定結果がヘキサンの有無で変化するかを検証することとした。

6 つの三角フラスコ（500 mL）に酢酸のヘッドスペースガス、液状のヘキサンを表 2 のように加えた。30 分経過後に各三角フラスコから、10 mL のガスを採取しガスクロマトグラフで分析し、100 mL のガスを採取し検知管で分析した。装置は、PEG-20M が塗布された shimalite W を充填したガラスカラムを接続した島津製ガスクロマトグラフ GC-8A PF で、インジェクター温度は 150°C、カラム温度は 120°C、キャリアガスを窒素として FID 検出器にて分析した。

表 2 各フラスコに注入した試薬の量

番号	酢酸ガス(mL)	液状のヘキサン(μL)
1	0.5	100
2	1.0	100
3	2.0	100
4	0.5	0
5	1.0	0
6	2.0	0

2.7 消臭性試験

DS 法で初期ガスが入った三角フラスコ（500 mL）を 6 つ用意し、そのうち 3 つに、5 cm×6 cm または 10 cm×6 cm の試料を加え、6 つの三角フラスコをパラフィルムで密閉した。5 cm×6 cm の試料を用いた場合は、SEK マーク認定試験と比較して、6 分の 1 スケールの試験となる。2 時間経過後に各三角フラスコから、100 mL のガスを採取し検知管で分析した。臭気ガス減少率は、式 1 で算出した。なお、 S_m を試料が入った 3 つのフラスコの酢酸濃度の平均値、 S_b を試料が入っていない 3 つのフラスコにおける酢酸濃度の平均値とした^{3,6)}。

3. 結果及び考察

3.1 臭気ガス調整法の検討

DI 法、HDI 法及び DS 法で調製される初期ガスの酢酸濃度について、検知管法にて測定した結果を表 3 に示す。濃度のばらつきを式 2 に記載の変動係数 Δ で比較した。ここで、 σ は測定の標準偏差、 C は各手法における初期ガス濃度の平均値である。

$$\Delta = \frac{\sigma}{C} \quad \dots \text{(式 2)}$$

その結果、DI 法と HDI 法では、 Δ にほとんど違いがないことが分かった。この結果から、表 1 に示す「①ヘッドスペースガス濃度のばらつき」が Δ を大きくしている主な要因ではないことが推定できる。

一方、DS 法では、DI 法や HDI 法と比較して、 Δ が 3 分の 1 程度になることが分かった。これは、表 1 の「②シリンジを用いたガスの計量操作」が Δ を大きくする要因であることを傍証する。

表 3 各調製法で得られた臭気ガス濃度

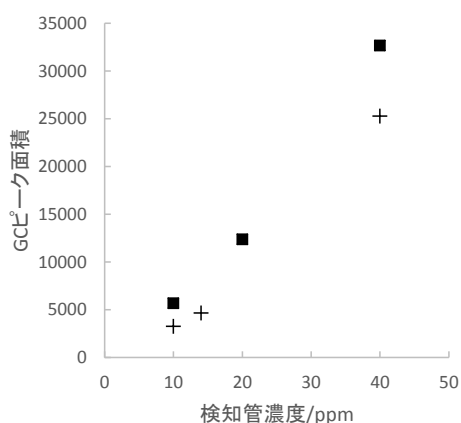
番号	DI 法	HDI 法	DS 法
1	23 ppm	45 ppm	35 ppm
2	28 ppm	40 ppm	37 ppm
3	31 ppm	30 ppm	40 ppm
4	29 ppm	32 ppm	38 ppm
5	30 ppm	40 ppm	37 ppm
6	22 ppm	35 ppm	39 ppm
平均	27 ppm	37 ppm	38 ppm
σ	3.4	5.2	1.6
Δ	0.13	0.14	0.042

以降、本報告では、 Δ が最も小さかった DS 法を用いて、消臭性試験を行うこととした。なお、ガス発生管

を用いた場合、 Δ が 0.0044 であるとの報告がある⁹⁾ので、DS 法であってもガス発生管を用いる方法と比較して、 Δ が大きいことがわかる。

3.2 初期ガスに含まれるヘキサンガスの干渉

ヘキサンガスの有無で検知管とガスクロマトグラフが示す酢酸濃度に矛盾が生じないか、表 2 に記載のとおり試薬を加え、各試験における GC ピーク面積と検知管の値を比較した結果を図 5 に示す。縦軸に酢酸に相当する GC のピークの面積値、横軸に検知管の値をとりプロットを行うと、酢酸ガスだけの結果とヘキサンガスが加えられた結果とは、ほとんど差がなく、ヘキサンガスの干渉は認められなかった。以上から、検知管を用いて、酢酸とヘキサンの混合ガス中の酢酸濃度を定量できることが分かった。これは、ヘキサンが単純なアルカンであり、酸性の官能基を持たず、検知管内部の試薬と反応しないからと考えられる。



■ 酢酸ガスとヘキサンガスを注入 + 酢酸ガスを注入

図 5 検知管と GC で測定した酢酸濃度の比較

3.3 DS 法と検知管を用いた実試料の消臭性評価

丹後地域の企業から提供された試料(SEK マーク認定試験による酢酸臭気減少率 76%)を実試料として、消臭性の評価を行った(表 4)。その結果、61~63%の臭気減少率と SEK マーク認定試験と比較して、小さく見積もられることが分かった(表 4, 番号 1, 2)。SEK マーク認定の消臭性試験では、臭気ガスと空気の共吸着であるが、空気の吸着量は非常に小さく無視できる¹⁰⁾。しかしながら、DS 法ではこれらに空気と比較して試料への吸着力の大きいヘキサンガスが含まれているため、酢酸の吸着と競合した結果、酢酸の吸着量が SEK マーク認定試験の際より減少し、酢酸の臭気減少率が低下したものと考えられる。

本手法で試料間の臭気減少率が比較できることを証明するためには、あらかじめ基準となる試料(表 4,

番号 1, 2)と、臭気減少率が明らかに異なる試料を測定し、臭気減少率変化の妥当性を確認することが必要である。臭気減少率を明確に変化させるために、試料の面積と試料の酢酸吸着量をパラメータとして、臭気減少率変化の方向が妥当かどうか検証した。

面積 10 cm×6 cm の試料を評価した結果、臭気減少率が 79%に増加した(表 4, 番号 3, 4)。面積 10 cm×6 cm の試料は、吸着面積が面積 5 cm×6 cm の試料(表 4, 番号 1, 2)と比較して、2 倍大きく、酢酸の吸着量が増えることから、臭気減少率が増加したことは妥当である。一方、同一面積で酢酸臭気減少率測定済みの試料を評価した結果、臭気減少率が 29~35%に減少した(表 4, 番号 5, 6)。酢酸蒸気にさらされた試料は、酢酸の吸着サイトの一部に酢酸が残っており、吸着量が減少することから、臭気減少率が減少したことは妥当である。以上から、本手法を用いることで、試料間における酢酸臭気ガスの臭気減少率を比較できることが分かった。

表 4 提供された試料の消臭性試験の結果

番号	試料サイズ	臭気減少率(%)
1	5×6 cm	61
2	5×6 cm	63
3	10×6 cm	79
4	10×6 cm	79
5	5×6 cm*	35
6	5×6 cm*	29

*酢酸の臭気減少率測定直後の試料を再度測定した

4 結言

簡便に消臭性を評価するため、ガス調整法の検討、酢酸に対応した検知管へのヘキサンガスの影響の検証、簡易法での実試料の測定を行った。その結果、次のことが分かった。

- (1) ヘキサンで酢酸を希釈し、溶液として測定容器に加える溶媒希釈法を用いることで、酢酸ガスを注入する直接注入法や恒温直接注入法よりも精度よく初期ガスを調製できた。
- (2) ヘキサンの酢酸検知管への干渉は認められず、検知管を用いて酢酸とヘキサンの混合ガス中の酢酸濃度を定量できることが分かった。
- (3) 本手法を用いることで、パーミエーター等の臭気発生用装置を使わずに、汎用実験器具のみで簡便に試料間の臭気減少率の差を評価することができた。

以上から、本手法を用いることで、各試料間の消臭性の差を簡単・安価にスクリーニングできることが分かった。

5 謝辞

本試験方法を検討するにあたり、サンプルを提供いただいた企業みなさまに感謝いたします。

6 引用文献

- 1) 園田明子; *繊維製品消費科学会*, **2003**, *3*, 30-36.
- 2) 一般社団法人繊維評価技術評議会製品認証部; SEK マーク繊維製品認証基準, 2014 改定, 13.
- 3) 一般社団法人繊維評価技術評議会製品認証部; SEK マーク繊維製品認証基準, 2014 改定, 18.
- 4) (社)におい・かおり環境協会測定評価部会 臭気簡易評価技術標準化研究会; 臭気簡易評価技術の活用に関する報告書.
- 5) 澁谷 栄, 山内 繁, 桐越和子, 谷田貝光克; *木材学会誌*, **2014**, *60*, 261-168.
- 6) 一般社団法人繊維評価技術評議会製品認証部; SEK マーク繊維製品認証基準, 2014 改定, 19.
- 7) 一般社団法人繊維評価技術評議会製品認証部; SEK マーク繊維製品認証基準, 2014 改定, 20.
- 8) 杉浦愛子, 高柳紅美, 浅海真弓, 森俊夫, 日下部信幸; *J. Jpn. Research Association for Textile End-Use*, **2008**, *49*, 355-360.
- 9) 柏木保人; *筑波大学技術報告*, **2007**, *27*, 14-19.
- 10) 近藤精一, 石川達雄, 阿部郁夫; *吸着の科学 第2版*, **2001**, 丸善株式会社, 79.