【ノート／Note】

アンモニアとエタンチオールからなる複合臭成分の 媒染染色布による除去

雨宮 敏子^{*1}・仲西 正^{*1, #}

^{*1} お茶の水女子大学 人間・環境科学科

Removal of Mixed Odor Consisting of Ammonia and Ethanethiol by Mordant-Dyed Fabrics

Toshiko Amemiya^{*1} and Tadashi Nakanishi^{*1, #}

^{*1} Department of Human-Environmental Sciences, Ochanomizu University,
2-1-1, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, Japan

Abstract: Cotton and wool fabrics were mordant-dyed with C. I. Direct Red 28 (Congo red) and copper(II) sulfate. The removal behavior for pure ethanethiol or ammonia odor, and their mixed odor was examined by gas detection tube method. The relationship between the odor removal performances and the *K/S* spectra of sample fabrics before and after the removal experiments was investigated. Ammonia removal behavior for the mixed odor was almost the same for pure ammonia odor. On the other hand, ethanethiol removal ability was improved for mixed odor, which depended on the concentration ratio of ethanethiol and ammonia. Ammonia coordinated to the copper contributes to the improvement of ethanethiol removal.

(Received 21 July, 2015 ; Accepted 19 November, 2015)

1. 緒 言

臭気には、1成分で構成される場合と2成分以上から構成される場合があり、本報では前者を単一臭、後者を複合臭と呼ぶことにする。私たちはこれまでに、銅媒染染色布について、エタンチオールを単一臭のモデルとして用いて、除去特性を種々の方法で調べ、除去機構を検討してきた。一方、日常生活で遭遇する悪臭の大半は複合臭である。複合臭については、構成成分の種類や濃度と臭気強度との関係や、構成成分間の相互作用が臭気強度に及ぼす影響に着目して研究されてきた。複合臭の臭気強度は、各成分の単一臭の強度の和と比べて、小さい、等しい、大きいといういずれの場合も存在する[1-3]ことが知られており、複合臭の臭気強度を、単一臭の強度を用いてモデル的に推定を試みた例[4-6]がある。複合臭の除去に関する研究には、コバルト活性触媒を用いた複合気体の消臭[7]や、銅とゼオライトを用いたアンモニアとトリメチルアミンの酸化などがある[8]が、単一臭の場合と比べて研究例は少ない。除去特性の評価法としては官能検査、においセンサーなどを用いたものが主である[9]。本研究では、アンモニアとエタンチオールからなる複

合臭モデルを用い、気体検知管法により除去過程を追跡し、複合臭を構成する各々の成分が他の成分の除去に与える影響と、綿と羊毛の両方に対して染色性をもつ直接染料を使用し、特に、繊維種の違いが除去特性に与える影響について調べた。また、消臭実験前後の試料布の表面反射スペクトルを測定し、除去機構との関係を検討した。

2. 実 験

2.1 試料布の調製

40番綿ブロードおよび羊毛モスリン(ともに色染社)をヘキサソで精練し、直接染料C. I. Direct Red 28 (Congo red, 関東化学)で染色した。染色浴の染料濃度は3%owfとし、助剤として20%owf無水硫酸ナトリウムを使用した。染料と助剤を含む室温の染色浴に綿布または羊毛布を浸漬し、30minで85℃に昇温し、さらに85℃で60min染色した。水ですすいだ染色布を2%owf硫酸銅五水和物水溶液中にて85℃で30min処理した後、水で十分にすすぎ、後媒染染色布を調製した。染色および媒染時の浴比はいずれも1:30とした。染色量は、脱着浴の吸光度(UV-2600, 島

津製作所)により、含銅量は、試料布を酸で加熱溶解し原子吸光法(AA-680, 島津製作所)により決定した。綿と羊毛ともに、精練した白布、染色布、後媒染染色布、および、白布を硫酸銅水溶液で処理した銅塩処理布を消臭実験に用いた。

2.2 試料布の反射スペクトル測定

積分球付属装置を備えた紫外可視分光光度計(UV-2600 with ISR-2600, 島津製作所)を用いた。消臭実験前後の試料布の220-1400nmにおける反射スペクトルを測定した。試料布は3枚重ねて測定に用いた。標準白板には硫酸バリウム粉末を使用した。

2.3 アンモニア単一臭に対する消臭

調製した試料布2.0gを容積2Lのテドラーバッグ®に入れ脱気した後、予め調製した1000ppmのアンモニアを含む空気を導入した。導入開始時点を0minとし、気相中におけるアンモニアの残存濃度を気体検知管(No.3LaとNo.3M, ガステック)で経時的に測定した。繰り返し実験の場合は、24h後に試料布を入れたままバッグ内の気体を静かに押し出して脱気し、再度1000ppmのアンモニアを含む空気を導入して初回と同様に測定を行い、これを繰り返した。実験はすべて25℃で行った。

2.4 複合臭と単一臭の消臭過程の比較

1000ppmアンモニアのみ、50または100ppmエタニチオールのみ、1000ppmアンモニアと、50または100ppmエタニチオールを含む空気について、気相中のアンモニアとエタニチオール各々の残存濃度を、気体検知管で経時的に測定した。アンモニア用とエタニチオール用の検知管は、2Lのテドラーバッグ内において、それぞれ1000ppmおよび100ppm以下の濃度範囲で、他成分により干渉されないことを予め確認した。

3. 結果と考察

3.1 試料布の染着量と含銅量

綿をC、羊毛をWとし、染浴の染料濃度(%owf)を

Table 1 The dye and copper ion uptakes of the sample fabrics.

Sample	U_{dye}	U_{Cu}
	$\mu\text{mol g}^{-1}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$
C0	0.0	0.0
C3	30.6	0.0
C0-post	0.0	3.7
C3-post	31.7	22.9
W0	0.0	0.0
W3	18.2	0.0
W0-post	0.0	53.0
W3-post	22.6	54.6

その後に付し、後媒染したものはさらにpostと付して試料布名とした。Table1に、試料布の染着量 U_{dye} と含銅量 U_{Cu} を示す。すでに報告したように[10], C0-postとC3-post, W0-postとW3-postの U_{Cu} の比較から、試料布に含まれる銅には染料分子が配位したDye型銅と、繊維の解離したカルボキシ基にイオンの結合したカルボキシ型銅の2種類があり、綿では主に前者、羊毛では主に後者の様式で銅を担持していると考えられる。

3.2 消臭前後の試料布のK/Sスペクトル

消臭実験前後のC3-postについて、反射スペクトルからクベルカ-ムンク式を用いてK/Sスペクトルを求め、同様に算出した綿白布のK/Sスペクトルを差し引いて作成したスペクトルをFig.1に示す。図中に、用いた臭気物質モデルを記し、アンモニアに対する繰り返し消臭実験8回後の試料には*を付した。C3-postでは、エタニチオール除去前後のスペクトル変化はほとんど見られなかった。一方、アンモニアについては未使用布に見られた650nm付近の肩がアンモニア除去後に消失し、布の色が暗赤色から明赤色に変化した。消臭実験の回数を増すと淡色化したが、含銅量の変化はなかった。C3-postは主に染料が担持したDye型銅をもつが、そこへアンモニアが配位し、染料の分子構

Fig. 1 K/S spectra of C3-post before and after deodorization experiments for ammonia or ethanethiol.

Fig. 2 K/S spectra of W3-post before and after deodorization experiments for ammonia or ethanethiol.

造や布上での分散状態、pH などが変化した結果、色の変化が現れたと考えられる。pH による色の変化に対しては、アゾ基のプロトン化の関与が考えられる [11-13]。同様にして W3-post について求めた K/S スペクトルを Fig.2 に示す。羊毛は綿の場合とは異なり、いずれの条件においても消臭実験前後のスペクトルに変化はなかった。

W3-post において濃色度にわずかな差があるものの、測定誤差範囲内であるとみなした。W3-post は銅が主にカルボキシ基と結合しており、Dye 型銅は少ない。羊毛によるアンモニア除去の場合は、カルボキシ基との酸塩基中和反応が主として行われるため、Dye 型銅へのアンモニアの配位によるスペクトル変化は極めて小さくなったと考えられる。

3.3 アンモニア単一臭に対する消臭

Figs.3, 4 に、それぞれ、媒染染色綿布および羊毛布についてアンモニア残存濃度の時間変化を示す。エタンチオールに対しては綿と羊毛ともに白布では除去能を示さないが [10]、Figs.3, 4 に示すように、アンモニアについてはすべての試料布において濃度減少が見られ、綿と羊毛ともに白布でもアンモニア除去能があることがわかった。白布や染色のみ行った未媒染布の場合、綿より羊毛の方が高い除去能を示した。アン

Fig. 3 Removal of ammonia for cotton fabrics C0 (○), C3 (△), C0-post (□) and C3-post (◇).

Fig. 4 Removal of ammonia for wool fabrics W0 (○), W3 (△), W0-post (□) and W3-post (◇).

モニアを中和する酸性基が羊毛に多く含まれるためであると考えられる。また、綿および羊毛のいずれも銅媒染により除去能が高まったことから、除去過程において、アンモニアの銅イオンへの配位が考えられる。綿は酸性基を約 $2 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ しかもたないので [14]、アンモニアの除去に対し特に後媒染染色布が有効であった。アンモニアが Dye 型銅に配位したものと考えられる。一方、羊毛の場合は Dye 型銅をわずかしかもたないが、 1.6 mmol g^{-1} のカルボキシ基を有し [15]、これは、バッグ内のアンモニアの約 20 倍の物質質量である。羊毛試料布では酸塩基中和による消臭が主に行われたと考えられる [16]。

使用したすべての試料布について、アンモニア消臭実験を繰り返すと、除去能が徐々に低下した。C3-post は 8 回目ではば除去能が無くなった。水溶液系において銅アンミン錯体は、4 個のアンモニア分子が銅を中心とした平面正方形上に配位し $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の形で安定であるとされる [17]。4 配位を仮定すると、本消臭実験の条件では、銅に配位可能なアンモニアは化学量論上、1000ppm の除去およそ 2 回分にしか相当しない。よって、アンモニア除去に関しては、布に含まれる水へのアンモニア溶解など銅への配位以外の機構もあると考えられる。W0-post と W3-post については、銅と結合した量を差し引いても、計算上はまだアンモニアと結合可能なカルボキシ基は十分残っているが、実際には除去能は低下した。中和に関与するのは羊毛のもつカルボキシ基の一部であり、カルボキシ基の一部がナトリウム塩などにすでに中和されていた可能性が考えられる。

3.4 複合臭に対する消臭

Fig.5 に、媒染染色綿布および羊毛布についての、アンモニア (初期濃度 1000ppm) とエタンチオール (同約 50ppm) の複合臭とアンモニア単一臭に対するアンモニアの実験結果を示した。縦軸はアンモニアの残存濃度である。アンモニアに対する除去性は、複合臭の場合と単一臭の場合ではほぼ同等であった。本実験において、エタンチオールの共存はアンモニアの除去に影響しなかったと言える。Fig.6 は、複合臭とエタンチオール単一臭に対するエタンチオールの実験結果である。アンモニアと異なり、エタンチオールはアンモニアとの複合臭の方が、単一臭の場合よりも綿と羊毛ともに高い除去能を示した。なお、アンモニア初期濃度 1000ppm に対し、エタンチオール初期濃度を 1/10 (100ppm) とした場合は、複合臭の場合と単一臭の場合とでエタンチオールに対する除去性に顕著な差は見られなかった。

以上より、アンモニアとエタンチオールからなる複合臭の場合、アンモニアの銅への配位とエタンチオールの銅触媒による酸化分解という 2 つの機構が共存して除去が行われることがわかった。また、アンモニア

Fig. 5 Removal of ammonia in the 1000ppm ammonia and 50ppm ethanethiol mixture. C3-post (mixed) (○), C3-post (pure) (△), W3-post (mixed) (□) and W3-post (pure) (◇).

Fig. 6 Removal of ethanethiol in the 1000ppm ammonia and about 50ppm ethanethiol mixture. C3-post (mixed) (○), C3-post (pure) (△), W3-post (mixed) (□) and W3-post (pure) (◇).

に対しエタンチオール濃度が約 1/20 倍と低い場合は、エタンチオールに対する除去性が単一臭の場合より向上した。アンモニアが配位することにより、銅のエタンチオールに対する触媒作用が向上することが考えられる。

4. 結 言

後媒染染色した綿布と羊毛布を用い、アンモニアとエタンチオールおよびそれらの複合臭に対する除去挙動を気体検知管法により調べ、消臭実験前後の試料布の反射スペクトル測定から各々の除去特性について検討した。本条件における複合臭の場合、銅上ではアンモニアの配位とエタンチオールの酸化分解が、布上ではカルボキシ基とアンモニアの酸塩基中和が生じ、各成分の除去は異なる機構を用いて行われたと考えられる。また、アンモニアが銅に配位することでエタンチオールに対する銅の触媒能が向上するという、興味深

い知見を得た。ただし、アンモニアの銅への配位がエタンチオールの酸化分解に対しどのように作用するのかはまだ明らかではなく、さらなる検討が必要である。複合臭は各成分の相乗、相殺、相加などの現象が起こる場合があり、感覚評価が難しいとされる。今後、異なる染料種や臭気物質濃度比の条件で測定を行い、複合臭に対する除去の基礎的知見を集積するとともに、閾値を考慮した除去速度の理解などについても追究が必要であると考えられる。

文 献

1. R. A. M. Gregson, *Perception & Psychophysics*, **35**(1), 33-40 (1984).
2. K. Nishida, T. Honda, and M. Yamakawa, *Soc. Environ. Conserv. Eng.*, **8**(4), 29-38 (1979) (in Japanese).
3. Y. Nagata, *Jpn. Environ. Sanitation Center*, **18**, 69-78 (1991) (in Japanese).
4. B. Berglund, U. Berglund, T. Lindvall, and L. T. Svensson, *J. Exp. Psych.*, **100**(1), 29-38 (1973).
5. B. Berglund, and M. J. Olsson, *J. Exp. Psych.: Human Perception and Performance*, **19**(2), 302-314 (1993).
6. S. Saito, and N. Hirahata, *Jpn. Psychol. Res.*, **62**(2), 75-81 (1991) (in Japanese).
7. M. Govindan, and I. S. Moon, *J. Haz. Mat.*, **260**, 1064-1072 (2013).
8. E. Mackiewicz, and M. I. Szyrkoska, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **111**(2), 763-773 (2014).
9. T. Itakura, M. Mitsuda, and T. Tanamura, *J. Environ. Eng., Architectural Institute of Japan*, **73** (625), 335-341 (2008) (in Japanese).
10. T. Amemiya, and T. Nakanishi, *Sen'i Gakkaishi*, **70** (7), 145-151 (2014) (in Japanese).
11. E. Sawicki, *J. Org. Chem.*, **21**, 605-609 (1956).
12. R. E. de Araujo, A. S. L. Gomes, and Cid B. de Araújo, *Chem. Phys. Lett.*, **330**(3, 4), 347-353 (2000).
13. S. Nakanishi, F. Masuko, and T. Takeda, *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses.*, **29**(1), 23-30 (1988) (in Japanese).
14. S. Hirose, K. Minato, and F. Nakatsubo, *J. Wood Sci.*, **47**(2), 141-144 (2001).
15. Chem. Soc. Jpn, "Kagaku Binran, Oyo-hen (Handbook of Chemistry, Applied Chemistry)", rev. 2nd ed., Maruzen, Tokyo (1973).
16. A. Sugiura, K. Takayanagi, M. Asanomi, T. Mori, and N. Kusakabe, *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses.*, **49**(5), 355-360 (2008) (in Japanese).
17. K. Koyama, M. Tanaka, and J.-c. Lee, *Mater. Trans.*, **47**(7), 1788-1792 (2006).