

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、それに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. 電解水の調製方法

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、陰極側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、その物性は約pH11~12の範囲を有するものである。

^{†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.

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, 株式会社島津製作所製; 分析条件は, カラム: Packed Column (3.2mm×2.1m i.d.), カラム温度: 120℃, キャリアガス: N₂ (50mL/min), 検出器: FID))を行い測定した。

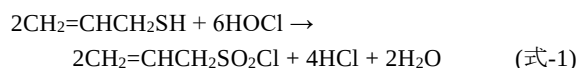
3. 結果および考察

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は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。

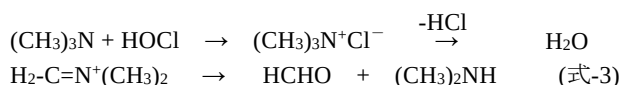
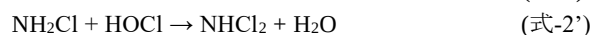
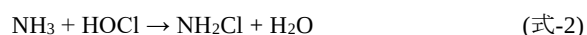
つぎに, A グループの窒素系臭気成分で畜産農家や養鶏乾燥場の主な発生源である NH₃, および観賞用植物, 海魚や甲殻類の腐敗によって自然界に広範囲にわたって発生している TMA に対しては, 期待した消臭効果が発現したが, 特に酸性電解水では著しい消臭率(約 78~99%)が発現することを明らかにした。これらの化合物はいずれも水溶性があることから, 酸性電解水と接触するとアンモニアは(式-1')→(式-2')→(式-2'')の反応が連鎖的に生起し, クロラミン→ジクロラミン→トリクロラミンと変化し無臭になるものと考えられる。一方, 次亜塩素酸を含む酸性電解水を使用した TMA との反応では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

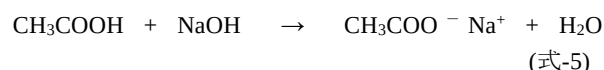
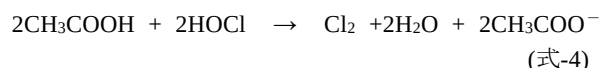
Odor component Sample	Ammonia	Trimethyl amine	Acetaldehyde	Nonenal	Acetic acid	Isovaleric acid
Purified water	74.4 ^{a)}	78.4	18.7	16.6	97.0	97.6
Acid electrolyzed water	78.6	>98.5	18.7	20.5	98.0	97.6
Alkaline electrolyzed water	64.3	78.4	12.5	10.4	>98.0	>97.6
Odor component Sample	Hydrogen sulfide	Methyl mercaptan	Ally mercaptan	Ally 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、多くの植物精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が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考えた。

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, (株)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.

残存するペットボトル中の臭い成分の処理方法

－ 数種類の電解水利用 －

野村 正人^{†1}・根岸忠志^{†2}・西川直樹^{†2}・佐々木大五郎^{†2}

Treatment Method for Odorous Components in Remaining PET bottles

－ Used of several kinds of electrolyzed water －

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

Abstract

In this study, we conducted a research on a method of using electrolyzed water for the purpose of cleaning used PET bottles. Acidic electrolyzed water has bactericidal and deodorant effects. In addition, alkaline electrolyzed water has a function of emulsifying lipids and the like. Therefore, it was examined whether it could be used as a deodorant utilizing the characteristics of these electrolyzed water. As a result, in particular, it was effectively deodorized when washed with weakly acidic electrolyzed water of pH 3.44, AC 22.1mg/kg.

Keywords: pet bottle, deodorized, electrolyzed water, weakly acidic electrolyzed.

1. 緒言

ペットボトルは用途目的とその便利さから、さまざまな形状の異なるボトルが大量に生産されており、世界的にその数は2017年度に約5831億本に達しているものと推定される¹⁾²⁾。我国では約227億本(2016年度)が消費されている。その約98%が清涼飲料用のペットボトルであり、国民1人あたりの年間使用本数(2016年度)は約183本にも達している。また、ペットボトルリサイクル推進協議会の報告(2016年度)³⁾⁴⁾によると、約88.8%の割合(重量あたり)で回収され、そのボトル本数は

約206億本に相当するということである。一方、最近の地球環境問題のひとつとして取り上げられている回収されないペットボトル(約10%の20億本程度)やレジ袋などが捨てられ、長く海洋上で放置され漂うことにより、長時間の太陽光照射と海水の波動によりマイクロプラスチック化が進み、魚介類の生態系に大きな被害が及ぼされている。ペットボトルの材質であるポリエチレンテレフタレートは海水よりも比重が大きいことから細分化された多くのペットボトルの破片が海底に溜まり、長きにわたり堆積している様子(プ

^{†1} 近畿大学名誉教授

^{†2} (株)テックコーポレーション

Professor Emeritus of Kindai University

Techcoporation Co.,Ltd.

プラスチック汚染)が観察されている。これらに至るまでの経過から、海洋生物の生態系に大きく影響が及ぼされ、その 1 つとして、食用魚に紛れ込んだマイクロプラスチック魚がマスコミなどの報道機関で取り上げられ、クローズアップされた^{9)~11)}。

そこで著者らは、持続可能な社会形成を目指した飲料業界の 3つの R(Reduce, Reuse, および Recycle)^{12)~15)}の中でも、ペットボトルのリデュース率、およびリサイクル率の向上を期待して本研究を行った。すなわち、使用済みのペットボトルの大きな問題として、内容物の残りが付着している物、あるいは臭いが残っている物など再利用に不向きなものが多く存在している。これらの問題を解決する目的で、今回使用した電解水は酸性電解水とアルカリ性電解水の特性を利用した洗浄方法のやり方を検討することにより、ペットボトルのリデュース、およびリサイクルへの向上が期待されるなどの興味深い結果を得ることができたので、その成果について報告する。

2. 実験

2.1 電解水の調製方法

消臭効果を目的として使用した電解水は弊社が開発した電解水装置(ESS-ZERO III)の陽極側から生成される次亜塩素酸を主成分とする酸性電解水と陰極側から生成される水酸化ナトリウム水溶液を含むアルカリ性電解水である。その生成方法としては、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を用いて、陽極側から pH 値 3.44、有効塩素濃度(以下、AC 値と略)22.1mg/kg の物性を有する弱酸性電解水と④除菌の装置から pH 値 6.42、AC 値 12.3mg/kg の物性を有する微酸性電解水を調製した。一方、アルカリ性電解水については、ESS-ZERO III 装置を用いて、陰極側から生成した pH11.66 の弱アルカリ性電解水と pH13.17 を有する強アルカリ性電解水を使用した。

2.2 使用したペットボトル中の臭い成分について

使用済みのペットボトル(以下、PP 容器と略し、森林浴成分を含むフィトンチッド液を充填した 1L 容器である)に 500mL の水道水、酸性電解水、およびアルカリ性電解水を入れて、朝夕時に 10 分間室温で振盪し静置した。翌日の朝に、PP 容器中の

それぞれの液体を新たに入れ替えて、振盪(10 分間)する操作を 1 週間続けて行った。その後、PP 容器を 40~50℃の温浴中で 30 分間温めて、SPME ファイバー (Carboxen/PDMS Stable Flex, Film Thickness : 85μm, Maximum Temperature : 320℃) に揮発成分を吸着させた¹⁶⁾。ついで、GC-MS 注入口に SPME ファイバーを挿入し、ファイバーに吸着させた香気成分を 250℃で 30 分間加熱脱着を行ない、GC-MS (GC : Alilent 7890A, MSD : Aglient 5975C) を用いて分析した。分析条件は、Column : J&W DB-WAX (0.25mm I.D. × 60 m), Column temperature : 40℃(5min hold) ~5℃/min ~ 220℃ (39min hold), Injection temperature : 250℃, Carrier gas : He で行なった。

3. 結果および考察

今回の電解水を利用した PP 容器中の洗浄を兼ねた消臭方法では、水道水での洗浄と pH 値、ならびに AC 値が異なる 2 種類の酸性電解水、および pH 値が異なる 2 種類のアルカリ性電解水の効果を明らかにした。使用した PP 容器は森林浴の揮発成分を水に浸透圧で溶解した液体を充填したものであり、その残留揮発成分を GC-MS 装置で分析したところ、使用済み(未処理)のポリ容器中に残存している臭い成分を SPME 法(固相マイクロ抽出: Solid Phase Microextraction (液相をコーティングしたヒューズシリカファイバーを用い、対象化合物を吸着し抽出する方法))による GC-MS 分析を行い、未確認成分を含む 100~120 種類の化合物のピークを確認することができた。そのチャートとして、図 1 に示したような未処理チャートを得ることができた。その中で主な特定成分としては 57 成分を確認することができ、成分のリテンションタイム(以後、R.T(min)と略す)が早い範囲(R.T:2~10(min)程度)では直鎖状の炭化水素類と芳香族化合物類が主成分であった。一方、R.T が 10~20(min)の範囲では、さまざまな植物に含まれて独特の香気成分の香りを有し、多くの香粧品などに利用されている低分子量のモノテルペン炭化水素類(C₁₀)が主成分であった。また、R.T が 20(min)を過ぎると、含酸素モノテルペン類やセスキテルペン炭化水素類(C₁₅)とそれらのアルコール類が含まれていることを明らかにすることができ、これらの化学成分とそれぞれの電解水との反応による消臭効果を行った。一般にテルペノイドは酸性領域では不安定であると言われており、また、不

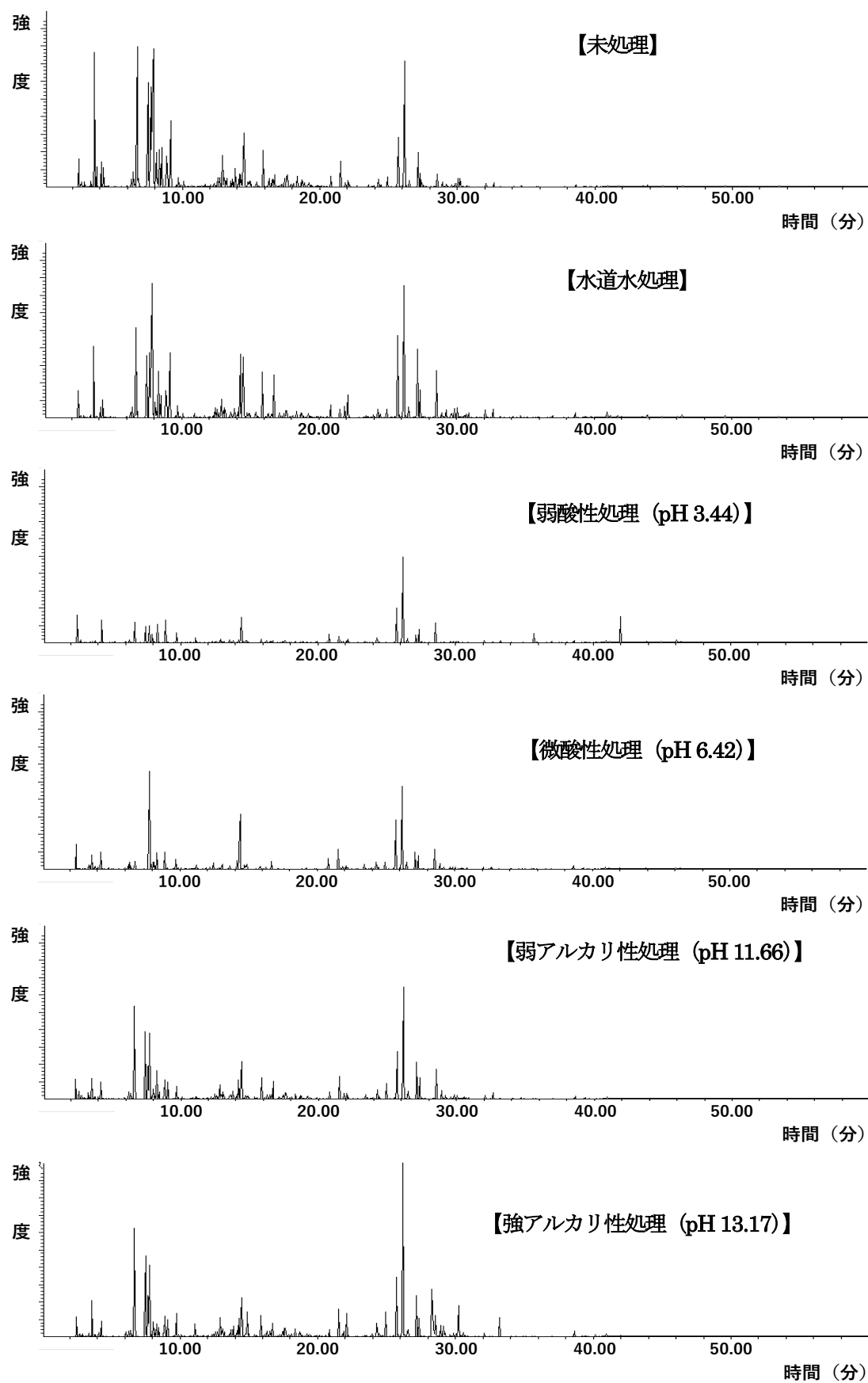


図 1 処理した PP 容器中の残留香気成分の GC-MS チャート

表 1 各種電解水処理後の残留香気成分

No.	R.T. ^{a)}	Compound	Peak Area (%)					
			未処理	水処理	弱酸性	微酸性	弱アルカリ性	強アルカリ性
1	2.70	n-Hexane	0.313	0.178	—	0.088	—	—
2	2.88	Methyl cyclopentane	0.118	0.059	—	—	0.124	0.083
3	3.37	3-Methyl heptane	0.229	0.123	—	—	0.521	0.206
4	3.62	Octane	3.765	2.146	0.183	1.083	0.977	1.282
5	3.77	Acetone	0.702	—	0.254	—	—	—
6	4.10	1-Octene	0.772	0.356	—	—	0.152	0.197
7	4.64	Propyl cyclopentane	0.046	—	—	—	—	—
8	5.98	Benzene	0.073	0.069	0.319	0.243	0.123	—
9	6.31	4-Ethyl octene	0.399	0.280	0.499	0.598	0.597	0.355
10	6.44	5-Methyl nonane	0.719	0.561	0.206	0.877	0.455	0.390
11	6.54	2-Methyl nonane	0.152	0.112	—	0.228	—	—
12	7.89	Decane	14.187	14.714	3.483	20.793	7.462	5.866
13	8.33	5-Methylene nonane	1.779	—	—	—	—	—
14	8.50	5-Methyl-4-nonene	1.790	1.044	—	—	0.575	0.515
15	8.86	trans-4-Decene	2.452	2.556	—	—	—	—
16	9.15	1-Decene	3.591	3.828	0.262	0.211	1.368	0.953
17	9.59	(Z)-2-Decene	0.200	0.075	—	—	—	—
18	9.72	Camphene	0.391	0.555	1.663	1.175	0.981	1.271
19	10.11	Pentyl cyclopentane	0.202	0.168	—	0.175	0.196	0.097
20	12.32	4-Ethyl decane	0.248	0.159	0.367	0.331	0.257	0.140
21	12.43	3-Carene	0.059	0.518	—	—	0.147	0.162
22	12.60	5-Methyl undecane	0.533	0.478	0.304	1.001	0.466	0.362
23	13.22	3-Methyl undecane	0.436	0.424	0.321	1.072	0.423	0.295
24	14.26	D-Limonene	0.713	3.419	0.542	1.074	1.631	1.144
25	14.49	Dodecane	4.661	5.521	5.892	12.049	4.950	3.691
26	14.89	1-Hexyl-3-methyl-cyclopentane	0.431	0.241	0.376	1.251	0.317	—
27	15.41	(E)-5-Dodecene	0.296	0.393	—	—	0.213	0.169
28	15.89	1-Dodecene	1.821	2.469	0.788	—	1.894	1.279
29	16.71	p-Cymene	0.556	1.991	0.426	0.964	1.410	0.770
30	17.05	Mesitylene	0.058	—	—	—	—	—
31	19.91	7-Tetradecene	0.080	—	—	—	—	0.092
32	20.81	Tetradecane	0.482	0.653	1.591	1.456	0.584	0.448
33	21.51	Thujone	1.531	0.483	1.288	2.563	1.835	1.593
34	21.85	4-Isopropenyl toluene	0.208	0.541	0.335	0.450	0.547	0.408
35	22.72	l-Menthone	0.224	—	—	—	—	—
36	24.45	Di-epi- α -Cedrene	0.118	0.219	0.179	0.281	0.239	0.196
37	24.91	Linalool	0.397	0.390	—	0.759	1.129	1.309
38	25.71	α -Cedrene	2.953	4.849	6.622	6.518	4.215	4.605
39	26.16	Isobornyl acetate	6.478	7.486	16.589	10.565	10.373	13.619
40	26.29	Hexadecane	0.095	0.172	0.222	0.224	—	—
41	26.53	β -Cedrene	0.435	0.827	0.886	1.151	0.143	0.868
42	27.14	cis-Thujopsene	1.612	4.033	1.500	2.176	3.071	2.679
43	27.33	4-tert-Butylcyclohexyl acetate	1.189	2.518	3.427	3.912	4.214	2.407
44	27.45	4-tert-Butylcyclohexanone	0.243	—	—	—	—	—
45	28.91	α -Terpineol	0.168	0.314	—	—	—	—
46	29.22	β -Chamigrene	0.126	0.519	0.191	0.325	0.276	0.220
47	29.60	($\pm$)-Cuparene	0.276	0.379	0.388	0.141	0.280	0.155
48	29.84	Cedrene-V6	0.166	0.426	0.190	0.273	0.352	0.176
49	30.05	Naphthalene	0.391	—	—	—	—	—
50	30.21	4-tert-Butylcyclohexanol	0.457	—	—	0.314	—	2.250
51	32.65	4-(2,6,6,-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-penten-2-one	0.180	0.384	—	—	0.469	—
52	34.67	trans- β -Ionone	0.071	0.101	—	—	0.120	—
53	38.62	Cedrol	0.107	0.245	0.325	0.389	0.205	0.331
54	40.94	Cedryl methyl ketone	0.062	0.253	0.297	0.214	0.141	0.122
55	41.72	Hexacosane	0.060	—	—	—	—	—
56	43.87	Tetracosane	0.088	0.128	—	0.093	—	—
57	46.40	Eicosane	0.070	—	—	—	—	—
	—	Others	40.041	32.643	50.085	24.983	46.568	49.295
		Total	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

a) Retention time (min).

表 2 各種電解水処理後の新たな香気成分

No.	R.T. ^{a)}	Compound	Peak Area (%)				
			水処理	弱酸性	微酸性	弱アルカリ性	強アルカリ性
1	3.85	trans-1-Ethyl-3-methyl cyclopentane	-	-	0.657	-	-
2	4.03	1-Ethyl-1-methyl cyclopentane	-	-	0.289	-	-
3	4.82	Ethyl acetate	-	-	0.164	0.147	-
4	6.48	2-Methyl nonane	-	-	0.438	-	-
5	6.76	3-Methyl nonane	-	-	1.219	-	-
6	8.33	(1S/1R)-($\pm$)- α -Pinene	2.520	5.958	-	2.838	1.013
7	8.55	Toluene	-	-	-	1.916	1.467
8	9.48	α -Fenchene	-	0.138	-	-	-
9	9.86	Artemisiatriene	-	-	0.138	0.095	0.115
10	10.89	β -Pinene	0.217	0.170	-	0.099	-
11	11.11	2-Methyl-1-propanol	-	0.727	-	0.207	0.776
12	11.74	Ethylbenzene	-	-	0.092	-	-
13	12.36	(+)-3-Carene	-	-	-	0.147	-
14	12.74	2-Methyl undecane	-	-	0.211	-	-
15	12.89	Bromodicholomethane	-	-	0.256	-	-
16	13.11	β -Myrcene	0.829	-	-	0.608	0.482
17	13.57	α -Terpinene	0.291	-	-	-	-
18	13.65	1,4-Cineol	0.474	-	-	-	-
19	14.52	β -Phellandrene	-	-	0.180	0.190	0.149
20	14.71	Eucalyptol	-	-	0.760	-	0.225
21	15.52	trans- β -Ocimene	-	-	0.074	0.117	0.085
22	15.86	(2R,5R)-2-Methyl-5-(prop-1-en-2-yl)-2-vinyltetrahydrofuran	0.587	-	-	-	-
23	16.08	β -Ocimene	0.091	-	0.080	0.147	0.129
24	16.26	Styrene	-	-	0.284	-	-
25	17.11	Terpinolene	2.718	-	-	0.210	-
26	19.19	5-Methyltridecane	-	-	0.195	-	-
27	19.45	(-)-(E)-Rose oxide	-	-	-	-	0.179
28	19.80	3-Methyltridecane	-	-	0.122	-	-
29	20.61	(E,Z)-Alloocimene	-	-	-	0.095	0.090
30	21.88	4-Isopropenyltoluene	0.541	0.335	-	-	-
31	22.10	(+)-Isothujone	-	-	-	-	1.384
32	23.41	2-Ethyl-1-hexanol	-	-	-	0.463	-
33	23.95	2-Epi- α -Funebrene	-	0.156	-	-	-
34	24.27	Camphor	-	-	-	0.870	-
35	24.28	(+)-2-Bornanone	-	1.384	-	-	-
36	27.69	α -Himachalene	0.103	-	-	-	-
37	28.92	α -Terpineol	-	-	-	-	0.620
38	30.06	α -Chamigrene	0.519	0.248	-	-	0.170
39	30.56	Citronellol	0.134	-	-	0.236	0.282
40	30.89	Methyl salicylate	0.225	0.100	0.164	0.132	-
41	31.19	Benzyl Alcohol	-	-	-	-	1.212
42	32.09	(+)-Cuparene	0.379	0.388	0.265	0.257	0.209
43	32.65	β -Methyl ionone	0.384	-	-	0.469	-
44	32.65	α -Isomethyl ionone	-	0.153	-	-	-
45	34.12	α -Methyl ionone	0.115	-	-	0.143	-
46	36.98	Amyl salicylate	0.118	-	-	-	-
47	39.35	2-Methyl-3-(2-propenyl)phenol	-	-	-	-	0.082
48	40.16	Carvacrol	-	-	0.083	-	0.085
49	41.19	α -Amylcinnamaldehyde	0.075	-	-	-	-
50	41.23	n-Decanoic acid	-	-	0.194	-	-
51	41.99	2,4-Di-tert-butylphenol	-	4.484	0.106	-	-
52	50.81	(R)-Dihydroactinidiolide	-	0.179	-	-	0.179
	-	Others	89.680	85.580	94.029	90.614	91.067
		Total	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

a) Retention time (min).

飽和カルボン酸などはアルカリと反応し易いなどの物性を考慮して、PP 容器中に適度な量の電解水を充填し、数回にわたって振盪することを繰り返し行い、PP 容器中に残っている臭い成分の分析を行い、最適な処理方法を検討した。まず、今回は水道水を充填した PP 容器を振盪し、水にはほとんど解けない低分子量の化学物質を選び出し、その消臭効果を検討した。すなわち、種々の化合物(Octene, Decane, trans-4-Decene, Iso-born-yl acetate, α -Cedrene, および cis-Thujopsene)の変化を検討(表 1)した結果、未処理の条件下で大きな減少の変化が認められなかった Octene の割合(%)を基準として、それぞれの電解水の消臭率を求めた。未処理の Octene の GC-MS 割合(%)は 3.7645%を占めており、この数値を基準 100%とし、今回著者らが行った酸性電解水、およびアルカリ性電解水処理後に残存する Octene の減少率の割合から消臭効果率(%)を求めた。その結果、水道水処理を行った場合には、その減少率は 57.0%(3.7645 $\Rightarrow$ 2.1456)となり、最も良好な消臭率が得られた電解水としては、弱酸性電解水を用いて処理した場合であり、Octene のピークが消失(3.7645 $\Rightarrow$ 0)し、その消臭率は計算上 100%であることが示唆された。また、R.T が 25(min)までに出現していたピークが消滅していることから、これらの化合物が PP 容器から発生していた臭い物質として関係していることも考えられることから、人による臭気判定評価を行ったところ、無臭に近いなど良好な判断を得ており、弱酸性電解水で PP 容器を洗浄することで十分にリサイクルが可能な操作となり得たものと考察した。さらに、同じ酸性電解水でも pH が中性領域に近い 6.42 を持ち、その AC 値が 12.3mg/kg の微酸性電解水で処理した場合には 71.3%(3.7645 $\Rightarrow$ 1.0833)の消臭効果を発現することが認められ、図-1 に示した GC-MS チャートからもピーク数の減少を確認することができた。一方、アルカリ性電解水を用いた処理方法で弱アルカリ性電解水(pH11.66)を用いた場合には、74.1%(3.7645 $\Rightarrow$ 0.9770)の割合の消臭率が得られ、強アルカリ性電解水(pH13.17)で処理すると 65.9%(3.7645 $\Rightarrow$ 1.2824)の消臭率を示すことが分かった。さらに、それぞれの溶液で処理した後の PP 容器中に残っていると思われる微量の臭い成分について、SPME 法による成分分析を行った結果を表 2 に示す。それぞれの水溶液で処理した後の残留成分としては、水処理の方法では精油成分の中でも炭化水素類のテルペ

ノイドが多く残っていることを確認することができた。また、最も消臭効果があった弱酸性電解水処理では残留している植物由来の香気成分(13 成分)が少なく、独特の臭いを感じる要因の成分が取り除かれていることを確認することができた。しかし、PP 容器の素材から溶け出したものと考えられる酸化防止剤である 2,4-di-t-butylphenol を確認¹⁷⁾することができた。一方、中性領域に近い微酸性電解水、弱アルカリ性電解水、あるいは強アルカリ性電解水を使用した処理では、同じような成分(20~21)が存在していることを確認することができた。

以上、今回使用した電解水の中でも、電気分解によって生成される塩素ガスから生成される次亜塩素酸が主成分となっている酸性電解水の中でも弱酸性電解水が最も消臭効果があることを明らかにすることができた。この次亜塩素酸は化学的に不安定であり、有機物と接触すると素早く化学反応することから、今回の PP 容器の内面に付着して残存しているさまざまな官能基を持った植物由来の化学物質(におい成分)を選択的に消臭することができたものと考察した。

4. 参考文献

- 1) 矢作貴子, 伊藤朋恭, DtT 法によるペットボトルの環境影響評価, 社会情報学研究, **15**, pp.199-215(2006).
- 2) 栗岡理子, ペットボトルの散乱防止対策についての歴史的考察 —ローカルデポジットの教訓と容器包装リサイクル法の限界—, 環境情報科学 学術研究論文集, **3**, pp.253-258(2017).
- 3) PET ボトルリサイクル推進協議会, PET ボトルリサイクル年次報告書 **2016**, pp.1-21.
- 4) 環境省, プラスチックを取り巻く国内外の状況, pp.1-32(平成 30 年 8 月).
- 5) 公益財団法人 日本容器包装リサイクル協会, 年次レポート 2019 平成 30 年度実績報告, pp.1-19(2019).
- 6) 海洋会 海事問題調査委員会, マイクロプラスチック問題について, 平成 28 年度海事問題調査委員会報告書, pp.88-106(平成 28 年度 12 月).
- 7) 環境省, 海洋プラスチック問題について, pp.1-7(平成 30 年 7 月).
- 8) 環境省, 海洋プラスチック問題について, pp.1-14(令和元

年6月).

- 9) 一般社団法人 日本環境アセスメント協会, 特集「海洋プラスチック問題」, **JEAS News**, **No.162**, SPRING 2019, pp.2-28.
- 10) 福井美悠, (株)日本政策投資銀行(DBJ) 産業調査部, 我が国におけるプラスチック資源循環ビジネスのフロンティア ～海洋プラスチック問題の解決に向けたケミカルリサイクルの可能性～, 今月のトピックス, No.302-8(2019年11月).
- 11) 一般社団法人 プラスチック循環利用協会, プラスチックリサイクルの基礎知識 2020, pp.1-34(2020.6).
- 12) 伊藤園, 特集:空き容器リサイクルの推進に向けて, S-book, pp.9-10(2007).
- 13) 三菱 UFJ リサーチ&コンサルティング(株), 「容器包装リサイクル制度の施行状況に関する調査」報告書(平成24年3月).

14) プラスチック容器包装リサイクル推進協議会, PPRC ACTIVITY REPORT, pp.1-6(2017).

15) 府川伊三郎, 日本のプラスチックリサイクルの現状と課題, (株)旭リサーチセンター, ARC リポート RS-1039(2019年9月).

16) 野村正人, 堀下咲紀, 産地の異なる4種類の桃(*Prunus persica* L. Batsch)果皮中の香気成分と糖質分析ならびにその生理活性について, 近畿大学工学部研究報告, **No.52**, pp.15-21(2018).

17) 川村葉子, 佐山佳代, 山田 隆, 食品用ポリエチレン, ポリプロピレン及びポリスチレン製品へのガンマ線照射の影響: 添加剤及びその化合物、食品照射, **35**, 第1, 2号, pp.7-14(2000).