

アコヤフラワーを利用した消臭壁材・消臭おむつの開発

續木康広 亀岡 啓 福垣内 暁^{*1} 大橋俊平 藤原健成

水木龍二^{*2} 横田博志^{*3} 国武哲則^{*3}

Development of deodorant wall material and deodorant sheet by using Akoyaflower
TUDUKI Yasuhiro, KAMEOKA Kei, FUKUGAICHI Satoru, OHASHI Syunpei, FUJIWARA Kensei,
MIZUKI Ryuji, YOKOTA Hiroshi and KUNITAKE Tetsunori

高齢者、施設スタッフが生活するうえで感じる衣、住環境における臭気の解消を目的として、本研究ではアコヤ貝殻から得られる花びら状の多孔質粒子「アコヤフラワー」の吸着機能を活用し、臭気の原因となるアンモニアやノネナール（加齢臭の原因物質）などを対象とした臭気吸着技術の開発を行うとともに、機能性壁材及びおむつ用消臭シートへの利用を検討した。その結果、アコヤフラワーに尿臭の原因であるアンモニアの吸着能力の向上や便臭の原因の1つである硫化水素の吸着機能を新たに付与することができた。また、アコヤフラワーを壁材やシート紙に配合することで、アンモニアや硫化水素等の吸着機能が向上することが確認された。

キーワード：高齢者、衣住環境、悪臭、吸着材、壁材、紙おむつ

はじめに

加齢に伴い発生する臭気は、女性高齢者及び加齢に伴い身体機能は低下しているが意識が若々しい高齢者にとって、深刻な問題である。現在は、消臭剤・芳香剤による対策を行っているが混合臭により不快度が増し、根本的な解決には至っていない。

当所では、アコヤ貝の真珠層粉末をリン酸処理により、合成したアコヤフラワーが、アンモニアを吸着しやすい特性を持つことを発見している¹⁾²⁾。

そこで、このアコヤフラワーの吸着機能に着目し、各種金属イオンを担持させることで、臭気物質に対する吸着機能の強化について検討した。また、金属イオンを担持したアコヤフラワーを用いて壁材やおむつ用消臭シートを試作し、各種臭気物質に対する吸着機能を評価した。

実験方法

1. 実験試料

原料のアコヤ貝を、6%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に常温で3日間浸漬し、真珠層と稜柱層を分離した。アコヤフラワーの合成には、真珠層を堅型粉碎機((株)オリエント製 VM-16)、アトライタ(日本コークス工業(株)製 MA1SE-X)を用いて粉碎し、粒径が10 μ m以下の粉末を用いた。

2. アコヤフラワーの合成

粉碎したアコヤ貝粉末 10 g に、蒸留水 350 ml を加えホットスターラー(コーニング製 Hot Plate PC-200)上で60 $^{\circ}$ Cに加熱し、攪拌した。激しく攪拌しつつ、5 M リン酸 20 ml を滴下ロートを用いて5分間かけて滴下した。滴下後、得られた反応物を5 A のろ紙を用いて濾過し、蒸留水で洗浄した後、50 $^{\circ}$ Cに設定した乾燥機(旭テクノグラス(株)製 AFO-82)で1晩乾燥させた²⁾。

3. 金属イオンの担持

合成したアコヤフラワー10 g に、蒸留水 200 ml と 0.1 M の金属塩水溶液 40 ml を混合し、室温で30分間攪拌した。得られた反応物を5 A のろ紙を用いて濾過し、蒸留水で洗浄した後、50 $^{\circ}$ Cに設定した乾燥機(旭テクノグラス(株)製 AFO-82)で1晩乾燥させた。

金属塩水溶液は、硝酸銅水溶液、硝酸銀水溶液、塩化マンガン水溶液を用い、金属イオンの担持状

*1 愛媛大学 社会連携推進機構 紙産業イノベーションセンター *2 フジワラ化学(株) *3 カミ商事(株)

この研究は、「平成 25-27 年度戦略的試験研究事業(高齢者の生活の質向上ビジネス促進事業)」の予算で実施した。

愛媛県産業技術研究所業績第2号

態については、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JSM-6335F)で観察を行い、蛍光 X 線分析装置(日本電子(株)製 JSX-3000)を用いて定性分析を行った。

4. 悪臭吸着・分解効果試験

合成したアコヤフラワー及び金属担持アコヤフラワーの悪臭吸着試験を行った。試料粉体約 100 mg を 1 L のガスバッグに入れ、切口をシールした後、悪臭ガスを導入し、一定時間ごとに悪臭物質(アンモニア、硫化水素)の濃度を測定した。検知管は、(株)ガステック製 No. 3 L、No. 3 La、No. 4 LT、No. 4 LB を用いた。また、銀担持体については光触媒効果の検証も行った。

さらに、1000ppm のノネナル溶液に試料粉体 100mg を浸漬させ、一定時間ごとに吸光分析(日本分光(株)V-670)を行いノネナル由来の 304nm のピークを測定した。

5. 壁材への利用検討

(1)塗壁の試作

フジワラ化学株式会社の協力により、壁材原料である炭酸カルシウムにアコヤフラワーを 0% (v/v)、50% (v/v)、100% (v/v)の割合で配合した壁材を試作した。壁材と水と混合し、5 cm 角のアルミ板に塗布し乾燥させ試験片を作製した。

(2)消臭試験

試験片(5 cm²) 1枚を 1 L のガスバッグに入れ、切口をシールした後、悪臭ガスを導入し、一定時間ごとの悪臭物質(アンモニア、硫化水素、酢酸)の濃度を測定した。検知管は、(株)ガステック製 No. 3 L、No. 3 La、No. 4 LT、No. 4 LB、No.81、No.81L を用いた。

6. 消臭おむつへの利用検討

(1)おむつ用消臭シートの試作

カミ商事株式会社の協力により、紙にアコヤフラワーを 0% (w/w)、10% (w/w)、30% (w/w)、50% (w/w)配合した紙シートを試作した。原料には、NBKP(針葉樹晒クラフトパルプ)を使用し、坪量は 30、100g/m²とした。

(2)消臭試験

試験片(5 cm²) 2枚を 1 L のガスバッグに入れ、切口をシールした後、悪臭ガスを導入し、一定時間ごとに悪臭物質(アンモニア、硫化水素)の濃度を測定した。検知管は(株)ガステック製 No. 3 L、No. 3 La、No. 4 LT、No. 4 LB)を用いた。

(3)紙おむつの試作及び性能試験

銅担持アコヤフラワー含有紙(銅担持アコヤフラワー含有量 30%、坪量 30g/m²、大きさ 12.5cm×20cm)を敷きこんだ紙おむつを試作した。紙おむつをグローブボックス(容積約 100L)に入れ、悪臭ガスを導入し、一定時間ごとに悪臭物質(アンモニア、硫化水素)の濃度を測定した。

結果と考察

1. 金属イオンの担持

金属イオンの担持及び光触媒の担持状態について検討した。

(1)金属イオン担持

金属担持アコヤフラワーの合成において、アコヤフラワーと各種金属塩水溶液を混合した結果、表 1 のとおり、着色した生成物が得られた。蛍光 X 線分析より、生成物には目的の金属イオンが担持

表 1 生成物の色と組成

金属塩水溶液	生成物	色	検出元素
硝酸銅		青色	Ca、P、Cu
硝酸銀		黄色	Ca、P、Ag
塩化マンガン		茶色	Ca、P、Mn

されていることを確認した。また、銅担持アコヤフラワーと銀担持アコヤフラワーの SEM 観察の結果を図 1 及び図 2 に示す。銅の担持においてはアコヤフラワーの形状に変化は見られなかったが、銀の担持アコヤフラワーにおいては、アコヤフラワーの構造上に約 1 μm の粒子が生成した。なおマンガ担持アコヤフラワーにおいても形状の変化は見られなかった。

銀担持アコヤフラワーにおいて生成した粒子をエネルギー分散型 X 線分析装置にて分析を行ったところ、粒子部分は銀とリンが多く存在していることが分かった。このことより、生成した粒子はリン酸銀であると推測された。

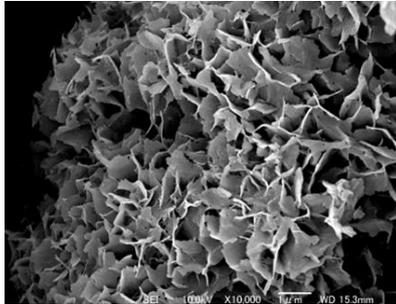


図 1 銅担持アコヤフラワー



図 2 銀担持アコヤフラワー

2. 悪臭吸着・光触媒効果試験

合成した金属担持アコヤフラワー及び光触媒担持アコヤフラワーの悪臭吸着試験を行った。

(1) 悪臭吸着試験

図 3、4 にアコヤフラワーと銅担持アコヤフラワー、銀担持アコヤフラワーのアンモニアと硫化水素に対する吸着効果試験の結果を示す。いずれの場合も金属担持をしていないアコヤフラワーに比べ、金属イオンを担持させた方が吸着効果が向上した。これは、金属イオンとアンモニアが錯体を形成することにより吸着効果が向上したものと考えられる。また、硫化水素においても担持した金属イオン (M) と M-S 結合を形成するため吸着能力が向上したと考えられる。

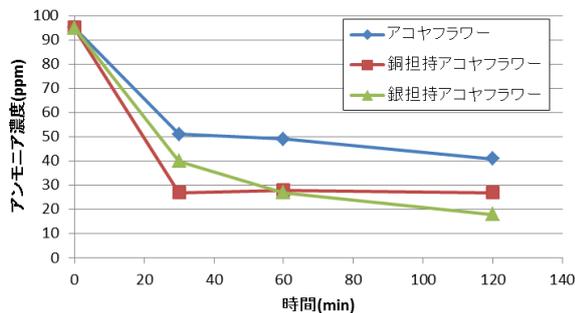


図 3 アンモニア吸着試験

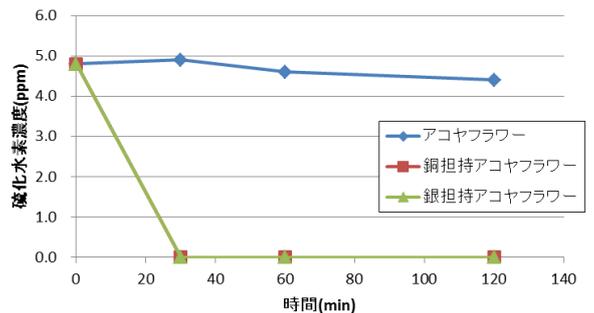


図 4 硫化水素吸着試験

また、ノネナル吸着について、1000ppm のノネナル溶液に アコヤフラワー100mg を浸漬させたところ、図 5 に示すとおり吸光分析にてノネナル由来の 304nm のピークの減少が見られた。次に、アコヤフラワーにマンガンを担持させることにより、吸着効果の向上が見られた。さらに、マンガンアコヤフラワーを合成する際、ジメチルアミンを加え室温で 30 分攪拌することで、吸着速度が約 8 倍に向上した。

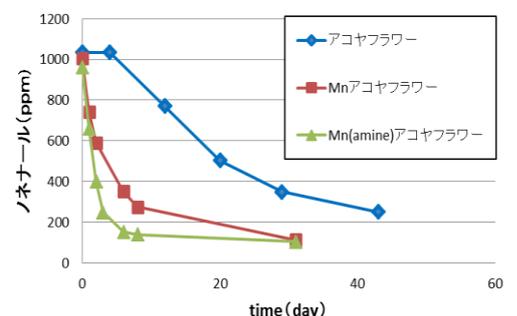


図 5 ノネナル吸着試験

(2) 光触媒効果試験

銀担持アコヤフラワーに生成したリン酸銀粒子の光触媒効果を確認するため、光触媒効果試験を行った。1 L ガスバッグに試料を 100mg ずつ入れ密封した後、2.8% (w/w) に調整したアンモニア水 5 μL と空気 1 L を導入し、20℃の恒温槽で気化させた後、一定時間ごとにアンモニアの濃度を測定した。ガス濃度が一定になった時点で青色 LED を照射し、アンモニア濃度を測定した。結果を図 6 に示す。LED 照射後にアンモニア濃度が低下したことから、光触媒効果が発現していることを確認した。

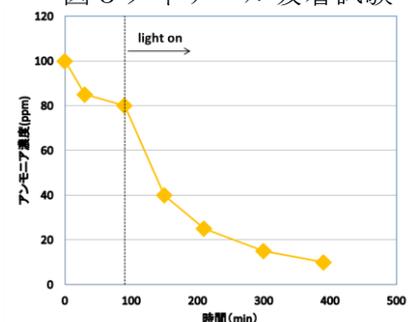


図 6 光触媒効果試験

3. 壁材への利用検討

(1)壁材の試作

アコヤフラーの機能性壁材としての利用を検討した。

試験片は、金属担持アコヤフラーを配合した壁材をアルミ板に塗布したものをを用いた。アコヤフラーの比重は、炭酸カルシウムの約 1/7 倍と小さいため壁材重量は約 4 分の 1 となり、作業負担軽減に繋がる。また、アコヤフラー含有壁材の熱伝導率は、従来の塗壁の 1/2 であったことから、断熱性の向上が期待される。これは、アコヤフラーの嵩高い構造から空気層を多く含んだためと推測される。しかしながら、銀担持アコヤフラーを配合した壁材では、時間経過とともに変色が確認された。このことから、壁材への利用は変色のない銅担持アコヤフラーで検討することとした。

(2)消臭試験

銅担持アコヤフラー含有壁材の消臭効果試験の結果を図 7、8、9 に示す。

対象物質としては、アンモニア(尿臭)、硫化水素(便臭)、酢酸(嘔吐臭)を用いた。

アンモニア、硫化水素においては、アコヤフラー配合割合と比例し、吸着効果が向上した。硫化水素については特に良い効果が得られた。また、酢酸吸着に関しては、アコヤフラー無配合のものに比べわずかに吸着の向上が見られた。

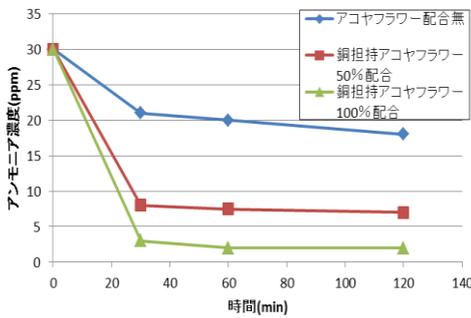


図 7 アンモニア消臭試験

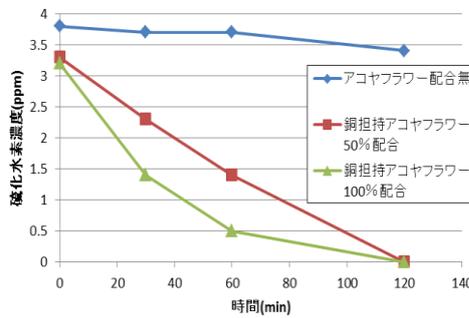


図 8 硫化水素消臭試験

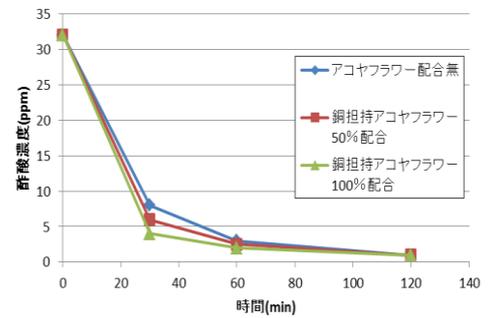


図 9 酢酸消臭試験

4. 消臭おむつへの利用検討

(1)おむつ用消臭シートの試作

試作した紙シート(坪量 100 g/m²)の物性を表 2 に示す。アコヤフラーの配合率の増大に伴い紙の厚さは増す傾向にあった。次に、引張強さ及び引裂強さを測定した。どちらの強度についてもアコヤフラーの配合率が増すにつれ強度が下がり、配合率 50%では、パルプのみの場合に比べ引張強さが 1/5、引裂強さが 1/3 程度まで低下した。これは、嵩高いアコヤフラーを添加することにより、パルプ間の水素結合が阻害されたことによるものと推察される。

表 2 アコヤフラー含有抄紙の物性

アコヤフラー配合率 (%)	0	10	30	50
紙厚 (mm)	0.210	0.238	0.244	0.248
引張強さ (N)	105.5	62.3	34.4	20.3
引裂強さ (mN)	2432	1586	1311	813

(2)消臭試験

試験片 (5 cm²) 2 枚を 1 L のガスバッグに入れ、切口をシールした後、所定の濃度に悪臭ガスを導入し、一定時間ごとに悪臭物質(アンモニア、硫化水素)の濃度を測定した。測定には検知管を用いた。対象物質としては、アンモニア(尿臭)、硫化水素(便臭)を用いた。

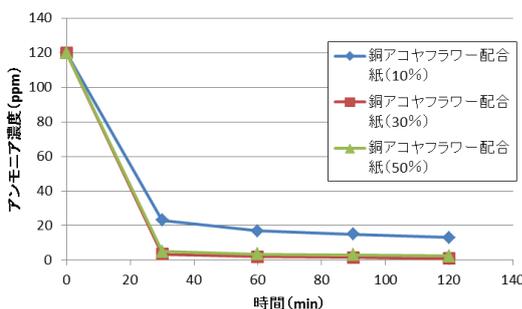


図 10 アンモニア消臭試験

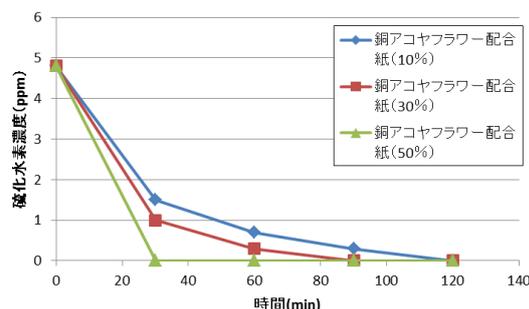


図 11 硫化水素消臭試験

図 10、11 に示す結果から、おむつ用消臭シートは、アコヤフラワーの配合率の増大に伴いアンモニア、硫化水素に対する吸着機能の向上が見られた。アコヤフラワーの配合率 50%では、開始 30 分でアンモニア、硫化水素ともに 97%以上の減少率であった。

(3)紙おむつの試作及び消臭試験

上記銅担持アコヤフラワー30%配合シート(坪量 30 g/m²)を敷きこんだ紙おむつを試作し、アンモニア、硫化水素の消臭効果試験を行った。対照として、市販の紙おむつを用いた。試験の結果を図 12、13 に示す。

銅担持アコヤフラワーを使用した紙おむつでは、対照に比べアンモニア吸着能の向上は認められなかった。原因としては、紙おむつに用いられている消臭ポリマーがアンモニアに対し高い吸着能を持っているため、差が見られなかったと考えられる。

硫化水素吸着に関しては、市販品紙おむつに比べ著しく吸着効果の向上が確認された。これらの結果から、銅担持アコヤフラワーを紙おむつに使用したものは市販品に比べ、便臭の低減効果が高いことが期待される。

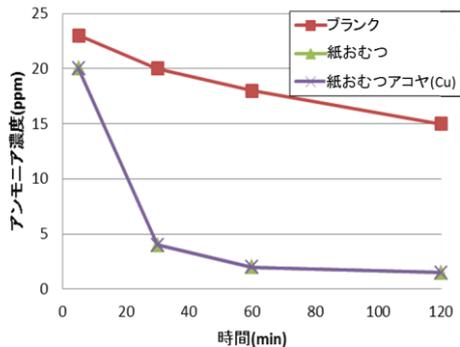


図 12 アンモニア消臭試験

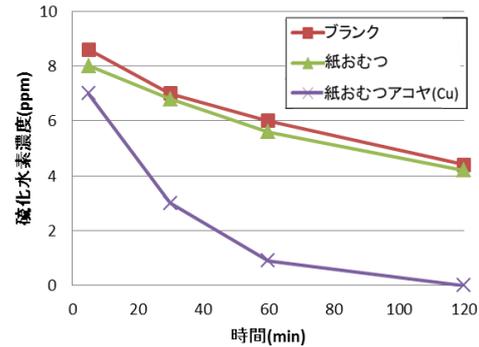


図 13 硫化水素消臭試験

ま と め

吸着効果を持つアコヤフラワーの機能向上及び壁材、紙おむつへの利用について検討を行い、以下の結果を得た。

1. アコヤフラワーに銅、銀イオンを担持させることにより、アンモニア吸着機能の向上に加え、新たに硫化水素の吸着機能を付与することができた。また、銀イオン担持体では、光触媒効果の発現が確認された。マンガンを付加させることで、ノネナールに対し吸着能力が向上することが確認された。
2. 銅担持アコヤフラワーを壁材に配合することで、アンモニア、硫化水素の吸着能を有する塗り壁が試作できた。また、アコヤフラワー含有壁材では、従来の塗り壁と比較して熱伝導率が 1/2 であり、断熱性の向上が期待される。
3. 銅担持アコヤフラワー配合紙を使用した紙おむつの試作を行った。市販品に比べ、アンモニア(尿臭)に関しては、消臭機能の向上は確認できなかったが、便臭のにおい成分の 1 つである硫化水素については、高い吸着機能を持つことが分かった。

文 献

- 1)高橋雅樹, 福垣内暁: アコヤガイ廃貝殻を利用したインクジェット用紙の開発, 愛媛産技研研究報告,50-2, (2012).
- 2)愛媛県: 日特開 平 25-043786(2013).