

## 居住環境改善効果を有する機能性天然物の探索 (第2報)

ユニバーサルデザイン工芸科 工芸スタッフ 伊藤 彰\* 山下里恵\*\* 櫻川智史\*\*\*

### The search of functional natural product having indoor environment improvement effect. (2nd report)

Akira Ito, Rie Yamashita and Satoshi Sakuragawa

Synthesized pigments, such as Tartrazine, Brilliant Blue FCF, Quinoline Yellow, are known as deodorant pigments to remove amine gas and sulfur gas. However, the ability for deodorization is not clear about these pigments. We examined deodorization function and accompanying color changes of natural pigments against hydrogen sulfide and ammonia to solve the problem. About hydrogen sulfide, we discovered the deodorant natural pigments, but these pigments were poor about the change of color and clear recognition of deodorization effect was difficult by visual observation. About ammonia, it was the result that these pigments were good with both deodorization and change of color and these pigments were suggested possibility of the use in the indoor environment.

#### 1. はじめに

従来、アンモニア等の窒素系悪臭ガス、硫化水素等の硫黄系悪臭ガスを除去する色素系消臭剤として、タートラジン (黄色4号)、ブリリアントブルーFCF (青色1号)、キノリンイエロー (黄色203号)等が知られている<sup>1)</sup>。しかし、これらの色素系消臭剤では、消臭能力がまだ十分あるのに取り替えてしまったり、消臭能力が消失したにも拘わらず、過剰に長い期間放置してしまったりするなど、悪臭ガスの除去の程度や残存消臭能力の有無を容易に把握し、適時に消臭剤を取り替えることができないという問題点があった。

本研究では、そのような課題を解決するべく、天然由来の色素でインジケータ機能を有する消臭剤を開発することを目的とし、悪臭ガスを除去し、消臭に伴った色素の色彩変化により、消臭剤の取り替え時を明確に判断できる可能性について検討した。我々は、今までにアンモニア、メチルメルカプタンに対して、消臭能を有する天然色素を幾つか発見してきた<sup>2)</sup>。本年度は、それらの天然物を用いて消臭能の検討だけでなく、悪臭除去に伴って色の変化がおこる機能性化合物の探索を行った。アンモニアの消臭試験は気-固反応で行ったが、昨年度の試験結果から硫化水素等の硫黄系悪臭では、気-固反応では消臭が困難であったため液-液反応で消臭能力を評価した。

#### 2. 実験方法

##### 2. 1 実験材料

消臭試験には、キリヤ化学(株)製の天然抽出物フラボノイド系12種、キノイド系2種、カロテノイド系3種、ポルフィリン系2種、その他5種を使用した(表1)。

表1 供試材料一覧

構造	色素名
フラボノイド系 (アントシアニン骨格)	ブドウ果皮 ブドウ、ブルーベリー果汁 赤ダイコン 赤キャベツ エルダーベリー 紫イモ 紫トウモロコシ シソ
フラボノイド系 (その他)	ベニバナ黄 ウコン タマリンド コウリヤン
キノイド系	ラック コチニール
カロテノイド系	アナトー マリーゴールド クチナシ黄
ポルフィリン系	スピルリナ クロロフィル
その他	ビートルレッド クチナシ赤 クチナシ青 ベニコウジ赤 ベニコウジ黄

\*) 現 化学材料科 \*\*\*) 現 環境科 \*\*\*\*) 現 工芸科

## 2. 2 消臭試験

### 2. 2. 1 アンモニアガスの固相吸着試験

天然抽出物中の色素量25mgを少量の水に溶かし、それをガラスフィルター（面積6 cm×6 cm）に染み込ませ、乾燥させた。そのガラスフィルターとパーミエータ（GASTEC製、PD-1 B-2）で調製した悪臭ガス（初期濃度：アンモニアは約55ppm）をテドラーバッグに封入し、封入直後及び1時間後のバッグ内の悪臭ガス濃度を測定した（図1）。なお、試料はシャーレの上に置き、試験開始までは蓋をして悪臭ガスと触れさせない様にし、蓋を開けた時点を試験開始とした。また、ブランクとしてガラスフィルターとシャーレをテドラーバッグ内に入れたものを対象とした。

悪臭ガス濃度の測定は、対象ガス用の検知管（GASTEC製）を用いて測定した。

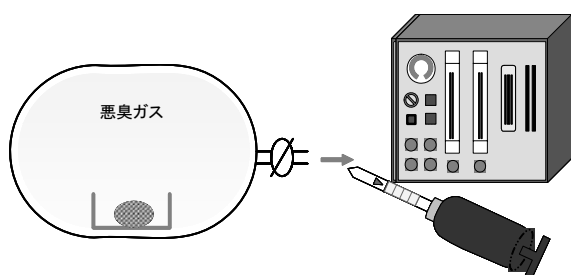


図1 アンモニア試験の固相吸着試験

### 2. 2. 2 硫化水素水の液相反応

天然抽出物の色素量25mg、pH5.5の硫化水素水溶液を50倍に希釈した溶液1 ml、中性リン酸緩衝液（pH6.86）1 mlを試験管内で混合し、蓋をした。30分後に試験管内のヘッドスペースガスを300 μl採り、ガスクロマトグラフィー（SHIMAZSU GC-14A）で測定した（図2）。また、ブランクとして天然抽出物を入れないものを対象とした。

ガスクロマトグラフィーは島津のGC-14Aを使用し、以下の条件で行った。

カラム：β,β'-ODPN 25% Uniport HP,  
 ガラスカラム：3 mm×3 mm, カラム温度：60℃  
 注入量300 μl, キャリアガス圧：窒素1.8kg/cm<sup>2</sup>  
 検出器：FPD

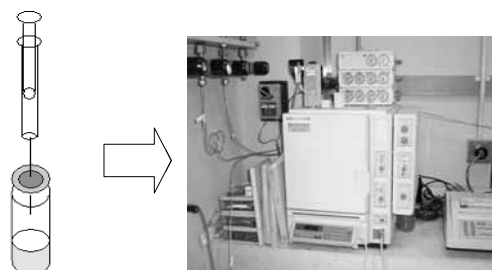


図2 硫化水素水の液相反応

### 2. 3 悪臭ガス消臭前後での色彩評価

アンモニアの試験では、色素50mgを水10mlに溶解し、その溶液の透過光の色彩を分光色彩計（株式会社島津製作所、型名CLR-7100L）を用いてL\*a\*b\*表色計で測定し試験前の値とした。その溶液に28%アンモニア水を20 μl滴下後、同様に色彩を測定し、試験後の値とした。

硫化水素の試験では、色素50mgを水10mlに溶解し、その溶液の透過光の色彩を分光色彩計（同上）を用いてL\*a\*b\*表色計で測定し試験前の値とした。色素50mgを水7 mlに溶解し、その溶液に硫化水素水溶液3 ml（pH4.0）を滴下した後、同様に色彩を測定し、試験後の値とした。

### 2. 4 消臭率及び消臭前後の色差の算出方法

#### 2. 4. 1 消臭率の算出方法

アンモニア、硫化水素の消臭試験での消臭率は、以下の式より算出した。C<sub>0</sub>はアンモニア試験では、1時間後の濃度、硫化水素試験では30分後の濃度とする。

$$\text{消臭率 (\%)} = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100$$

C<sub>0</sub>：初期濃度

C<sub>1</sub>：所定時間後の濃度

#### 2. 4. 2 色差の算出方法

アンモニア、硫化水素試験ともに試験前後のL\*、a\*、b\*の値から以下の式で色差ΔEを算出し、色彩の評価をした。

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

L\*：明度

【報告】

a\*、b\* : L\*a\*b\*表色系色度図上での座標  
(色彩と彩度のスケール)

ているか、もしくは悪臭ガスを捕捉するような相互作用が生じていると考えられる (図3)。

表2 アンモニア、硫化水素の消毒、色彩試験結果

色素	アンモニア		硫化水素	
	消臭率 (%)	色差 (ΔE)	消臭率 (%)	色差 (ΔE)
フラボノイド系 アントシアニン骨格)				
ブドウ果皮	98	38.7	81	16.5
ブドウ、ブルーベリー果汁	80	52.4	83	38.6
赤ダイコン	96	66.2	32	10.8
赤キャベツ	92	89.9	46	13.4
エルダーベリー	93	38.8	34	12.6
紫イモ	91	88.5	85	15.2
紫トウモロコシ	91	37.2	52	12.5
シソ	91	44.5	21	14.2
フラボノイド系 その他)				
ベニバナ黄	75	38.6	75	28.6
ウコン	66	40.3	53	24.9
タマリンド	65	24.2	88	62.5
コウリヤン	30	8.9	83	12.6
キノイド系				
ラック	82	12.6	48	36.7
コチニール	96	20.8	59	28.4
カロテノイド系				
アナトー	100	128.4	40	25.8
マリゴールド	83	1.8	51	3.9
クチナシ黄	57	11.5	65	111.1
ポルフィリン系				
スピルリナ	100	29.8	56	55.4
クロロフィル	51	0.4	70	23.4
その他				
ビートルド	91	24.9	46	38.7
クチナシ赤	36	2.3	33	9.4
クチナシ青	28	1.2	81	31.9
ベニコウジ赤	26	3.8	69	22
ベニコウジ黄	20	6.8	37	3.4

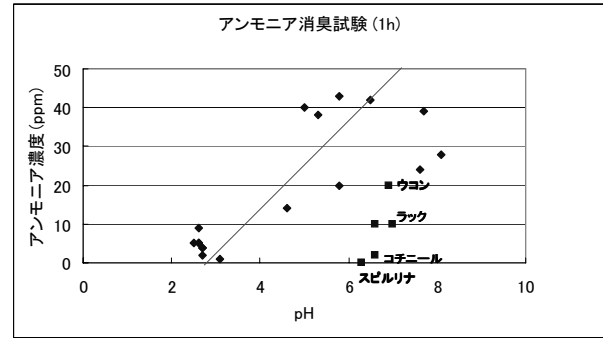


図3 色素のpHとアンモニア消毒能力 (1時間後)

3. 2 硫化水素に対する消臭、変色機能

硫化水素に対する試験においては、ブドウ果皮、ブドウ、ブルーベリー果汁、紫イモ等の高い消臭能を有する色素は、発見できたが、いずれも色相の変化が乏しく目視での変色の判別は難しかった。しかも、アンモニアの場合とは異なり、同様の化学構造でも消臭能に違いがあるため、硫化水素の消臭では主骨格ではなく、側鎖の置換基が消臭に関与していることが示唆される。

3. 結果と考察

3. 1 アンモニアに対する消臭、変色機能

アンモニアに対する天然色素の消臭、変色機能を検討したところ、消臭能を有する天然色素は多く存在したが、それに伴い変色するものはわずかだった。アントシアニン骨格を有する化合物に関しては、両機能ともに良い結果であり、目視で明確に判別できる程に色の変化が大きかった。ウコン、キノイド系の化合物においても比較的高い消臭、変色機能を確認できた。他にも色差の大きい色素があるが、それらは、明度、彩度が大きく変化しており、色相の変化は小さいため目視での明確な判別は困難だった。アンモニアの消臭機構については、アントシアニン系の色素はpHが酸性領域のため中和消臭に依るものと考えられるが、ラック、コチニール、アナトー、スピルリナ色素においてはpHが中性付近であるにも関わらず、消臭能が高いため、化学反応が起こっ

4. まとめ

今回、使用した天然由来の色素においてアンモニアに対しては、消臭、変色の両機能を有するものを発見でき、窒素系悪臭の発生する空間での活用の可能性を見出した。一方、硫化水素に対しては、高い消臭効果を有する色素は発見できたが、変色が乏しかったため、その改善が今後の課題である。

5. 参考文献

- 1) 小林製薬株式会社：特願2000-300209
- 2) 伊藤彰、山下里恵：静岡県工業技術研究所研究報告、No.2 pp54~56(2009)