

化学反応を用いた室内空気からのアセトアルデヒド除去

環境システム学専攻 2009年3月修了 76777 山下喬子
指導教員 柳沢幸雄教授

Key words: acetaldehyde, chemical absorption, L-cysteine

1. 背景

アセトアルデヒドは、主に室内に発生源を持ち、空気中に存在する化学物質である。化学物質過敏症を初めとして様々な健康影響が報告されており、その有害性は国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer, IARC) の発がんリスク・グループ 2B (ヒトに対して発がん性があるかもしれない) に分類されている。また、悪臭の原因物質として、悪臭防止法においても指定されている。

アセトアルデヒドは、木材や接着剤などの建材、家具の材料だけではなく、喫煙や調理といった生活行為によっても発生する。新築家屋における調査では、シックハウスの主要な原因物質であったホルムアルデヒドの濃度は年々減少しているのに対し、アセトアルデヒド濃度は横ばいとなっており (Figure 1), 対策が進んでいないと考えられる。

室内空気中のアセトアルデヒドの除去方法

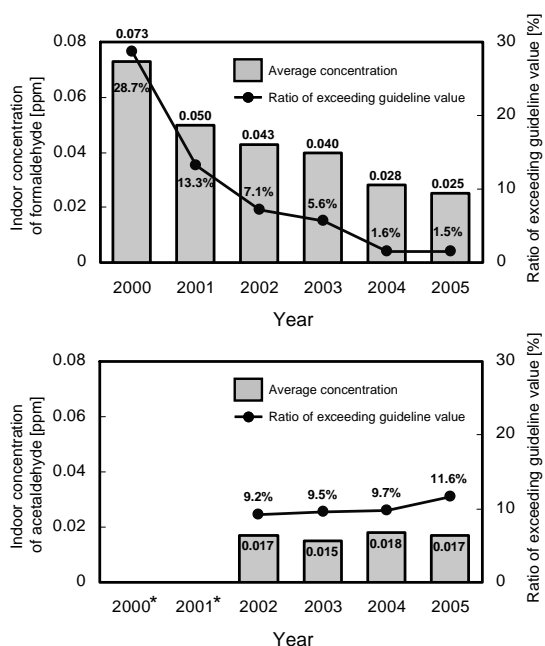


Figure 1 Formaldehyde (upper) and acetaldehyde (lower) average concentrations in houses and the ratio of houses exceeding guideline value (formaldehyde 0.08ppm; acetaldehyde 0.03ppm) [1].
* Data not available

としてプラズマや光触媒による分解、活性炭などの吸着剤による吸着除去が主要である。しかし、分解反応では副生成物が生じること、一般的な活性炭などでは物理吸着を利用するため、濃度が下がった時に脱離しやすいなどの問題点がある。従って、化学吸着で除去することにより、脱離を防ぐ除去方法が必要である。

2. 本研究の目的

本研究では空気中からアセトアルデヒドを除去するための化学反応として、アセトアルデヒドのカルボニル基とフェノール、リグニンとの反応及びアミノ酸、たんぱく質との反応の利用可能性を検証することを目的とする。

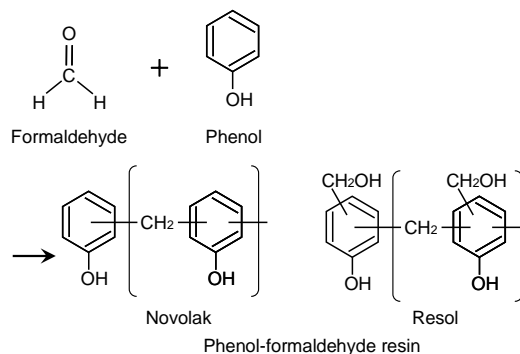
3. フェノール性化合物による除去

3.1 フェノールとの反応

ホルムアルデヒドは、Scheme 1のようにフェノールと反応し、酸性条件下ではNovolak、塩基性条件下ではResolと呼ばれるフェノール-ホルムアルデヒド樹脂を生成する。酸性条件下ではアセトアルデヒドとも同様の反応を示す [2]。

3.2 リグニンとの反応

リグニンは、植物の細胞壁に含まれ、パルプ製造時には不要な成分として抽出除去されている、フェノールに類似した構造を持つ高分子



Scheme 1 Scheme of phenol-formaldehyde resin polymerization.

である。フェノールとの反応と同様の反応を用いて、リグニンによって空気中のホルムアルデヒドが除去できると言われている^[3]。

3.3 実験

3.3.1 フェノールとの反応性確認実験

(1) 目的

フェノールとアセトアルデヒドとの反応性を確認する。

(2) 手順

アセトアルデヒド 6.4 g, フェノール 10 g 及び酸触媒 (35% 硫酸水溶液 2.2 g) 又は塩基触媒 (30% 水酸化ナトリウム水溶液 2 g) を混合し, Figure 2 に示す装置を用いて, 65 °C で 3 時間反応させた。

(3) 結果, 考察

実験開始時にはほぼ無色透明の液体であった混合物が, 酸触媒下では粘度の高い黄色い物質に, 塩基触媒下では橙色の液体となった。これはホルムアルデヒドとの反応と同様の傾向であり, アセトアルデヒドもフェノールとの反応性を有することが示唆された。

3.3.2 フェノール, リグニン水溶液へのバブリングによる除去実験

(1) 目的

フェノール, リグニンの水溶液へアセトアルデヒドを含む空気をバブリングした時のアセトアルデヒド除去効率を比較する。

(2) 実験方法

Figure 3 に示す装置を用いて実験を行った。パーミエーターでアセトアルデヒドガスを発生させ, 水又は各水溶液 30 ml に吹き込んだ。

用いた水溶液は, それぞれフェノール, 試薬リグニン, リグニンスルホン酸 Mg 塩の 3.2% 溶液で, それぞれ触媒として H₂SO₄ aq. 2.4 mM 又は NaOH aq. 4.8 mM となるように調整した。

出口ガスの一部を DNPH サンプラーに捕集

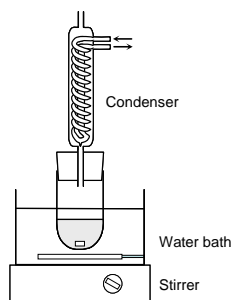
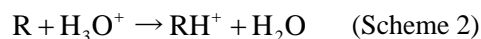


Figure 2 Apparatus for the reaction between acetaldehyde and phenol.

し, 同時に陽子移動反応質量分析計 (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry, PTR-MS) によって連続的にアセトアルデヒド濃度を測定した。DNPH サンプラーはアセトニトリルで抽出して高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析を行い, 定量した。HPLC, PTR-MS の分析条件は Table 1 の通りである。なお, バブリングと出口ガスの測定は 25 °C に設定したインキュベータ内で行った。

(3) PTR-MSの利用

PTR-MS は, 従来の捕集剤及び機器分析では検出が困難な含酸素物質も含む広範な VOCs を高感度で分析できる装置である。PTR-MS では, Scheme 2 に示す陽子移動反応で, 水よりもプロトン親和性の高い物質 (R) はドリフトチューブ内で水由来の H₃O⁺ と反応し, 質量分析計で RH⁺ として検出される。



(4) 結果, 考察

Figure 4 に, 水に対してバブリングした時の, 入口ガスに対する出口ガスのアセトアルデヒド濃度比を示す。時間が経過すると濃度が上昇してきていることがわかり, これは気液平衡が成立していると仮定した場合の計算値

$$\frac{P_{out}}{P_{in}} = 1 - \exp\left[-\frac{G}{VHRT}t\right]$$

但し P : 分圧[Pa], G : ガス流量[L/min], V : 液量[L], H : ヘンリー定数[L/atm], R : 気体定数[atm L/K/mol], T : 温度[K], t : 時間[min]

とほぼ一致する。いずれの条件においても, 水の場合と同様に濃度が上昇しており, フェノールやリグニンを添加したことによる違いが見

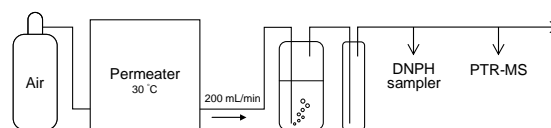


Figure 3 Apparatus for the removal of acetaldehyde by bubble method.

Table 1 Analytical conditions of HPLC.

Mobile phase	
Solvent	CH ₃ CN : H ₂ O = 65 : 35
Flow rate	1 mL/min
Column	AscentisRP Amide 3 mm (SPELCO)
Temperature	35 °C
Detector	DAD (360 nm)

Table 2 Analytical conditions of PTR-MS.

Mode	MID(Multiple Ion Detecting)
Detected Ion	m/z=45(acetaldehyde)
Dwell Time	60 sec

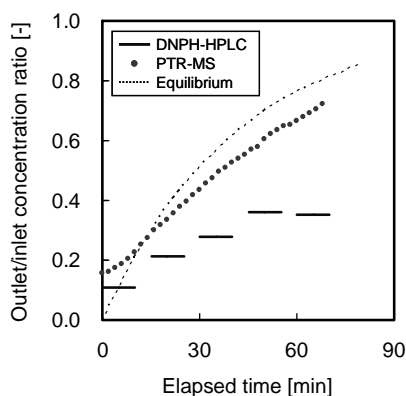


Figure 4 Outlet/inlet ratio of acetaldehyde concentration in bubble method with water.

られなかった。

これは、アセトアルデヒドには α -水素が存在することより、ホルムアルデヒドに比べてカルボニル基への求核反応が起こりにくいことや、水が大過剰に存在することによって逆反応の速度が大きくなることが原因であると考えられる。

4. アミノ酸、たんぱく質による除去

4.1 アミノ酸、たんぱく質との反応

ホルムアルデヒドは、生体内において、アミノ基によるカルボニル基への求核反応によってたんぱく質と結合し、変性させる^[4]。同様の反応はアセトアルデヒドによっても引き起こされるといわれている^[5]。

また、アセトアルデヒドの場合にはL-システインと反応して安定な化合物 2-メチルチアゾリジン-4-カルボン酸 (MTCA) を生成することが知られている (Scheme 3)。

以上より、アミノ基との反応を用いて空気中からアセトアルデヒドを除去できることが期待される。

4.2 実験

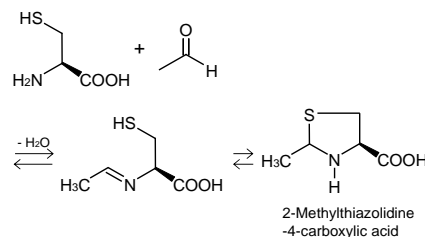
4.2.1 アミノ酸水溶液を用いた除去実験

(1) 目的

アミノ酸の水溶液を用いて、アセトアルデヒドを含む空気をバブリングした時の除去効率を比較する。

(2) 実験方法

装置はFigure 3, 手順は3.3.2に記した通りである。Figure 5に示すL-システイン, L-メチオニン 3.3 mMの水溶液及びL-シスチン (システインのチオール基が結合したもの), L-リシン



Scheme 3 Reaction between L-cysteine and acetaldehyde.

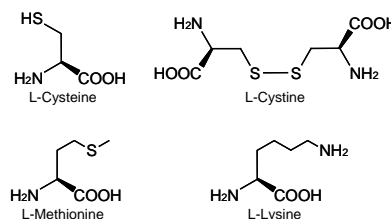


Figure 5 The structures of amino acids examined in this study.

1.7 mMの水溶液を調整した。

(3) 結果, 考察

Figure 6のように、L-システインの場合には他の条件と比べて、アセトアルデヒドの濃度上昇が小さくなった。これは、Scheme 3の反応が進行して安定な化合物を作ったためであると考えられる。L-シスチンの場合では水の場合と変わらないことから、チオール基が空気中からのアセトアルデヒド除去に重要であると示唆された。

また、L-メチオニンや L-リシンの場合も水の場合同様に、時間と共に出口ガス濃度が上昇した。これは、フェノールとの反応と同様に、アセトアルデヒドが α -水素を有することから、反応性が比較的低く、反応が進行しなかったことや、最終生成物にまで至らなかった可能性が原因として挙げられる。

以上より、アセトアルデヒドの固定化のためにはアミノ基だけではなく MTCA のように安定な化合物の形成が必要であると言える。

4.2.2 おからを用いた除去実験

(1) 目的

L-システインは殆どのたんぱく質に含まれている。そこで、廃棄されている豊富なたんぱく源としておからを用いてアセトアルデヒドを除去できないかと考えた。本実験では、おからによるアセトアルデヒドの吸着・脱離の挙動を実験的に明らかにする。

(2) 実験方法

オーブンに生おからを入れ、60 °Cで乾燥させた乾燥おからを作成した。これをふるいにかけて粒径を630 μm -1 mmに揃えた。乾燥させたものと、デシケータ法によって含水率を8.8%に調整した乾燥おから（以下、吸湿おから）をそれぞれ34 g取り、ガラス製のコラムに詰め、Figure 7のようにアセトアルデヒドガスを200 ml/minで3時間流した後（adsorption phase）、乾燥空気を200 ml/minで流した（desorption phase）。捕集、分析方法はTable 1, 2の通りである。なお、コラム部分の設置や出口ガス測定は25 °Cに設定したインキュベータ内で行った。

(3) 結果

アセトアルデヒドの出口濃度は含水率で差は見られず、導入アセトアルデヒドのうち濃度減少分として計算した吸着量と、空気の通過により脱離した総量がほぼ等しく（Figure 8）、一度吸着したアセトアルデヒドが完全に脱離したと考えられ、物理吸着であったと言える。更に、たんぱく質は、ペプチド結合に電子が局在化することによって求核反応性が乏しく、反応性を有するアミノ残基の量も少ない点が不利であったと考えられる。

5. まとめ

アセトアルデヒドは、ホルムアルデヒドとの構造の類似性から同様の反応が期待され、フェノールやアミノ酸との反応を除去に利用できると考えた。しかし、アセトアルデヒドの有する α -水素によりカルボニル基への求核反応は遅く、水溶液中では生成物の加水分解が進行すると考えられ、フェノールやアミノ酸などでは除去効果が確認できなかった。

本研究では、これまで生体内で重要であるとされてきたL-システインとアセトアルデヒドが2-メチルチアゾリジン-4-カルボン酸を生成する反応を利用して、空気中からアセトアルデヒドの除去が可能であることが示された。

6. 今後の展望

L-システインと他のカルボニル化合物もこの反応を示すと考えられている。今後は他の様々なカルボニル類に対しても空気中からの除去に利用できることを示し、カルボニル類に対する化学反応による空気中からの除去方法として確立することが期待される。

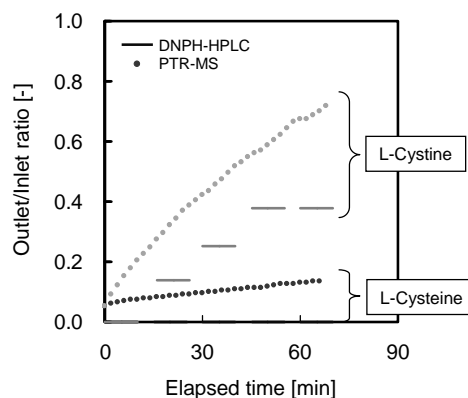


Figure 6 Outlet/inlet ratio of acetaldehyde concentration in bubble method.

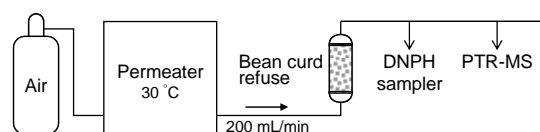


Figure 7 Column experiment diagram.

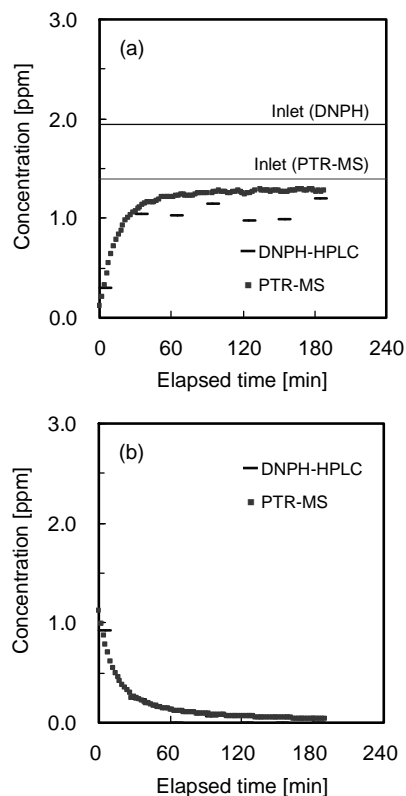


Figure 8 Outlet concentration of acetaldehyde with hydroscopic bean curd refuse; (a) adsorption phase; (b) desorption phase.

References

- [1] 国土交通省; http://www.chord.or.jp/information/docs/h17_juutaku.pdf, [2] S. Karo; Polymer syntheses II, Academic press (1977), [3]特許公報 4006421, [4] B. Metz et al., *J. Bio. Chem.* 279 (2004) 6235-6243, [5] C. E. Vaca et al., *Chem. Bio. Int.* 98 (1995) 51-67