

電解次亜水と強アルカリ性電解次亜水を利用した 悪臭および有毒ガスの洗浄除去

竹原淳彦、浦野博水、福崎智司

岡山県工業技術センター

2008.7.16 受付、2009.3.14 受理

電解次亜水 (pH 9.2~9.5、有効塩素(AC) : 80~100ppm) および強アルカリ性電解次亜水 (pH 12.0、AC : 200ppm) を用いて、腐敗食品やタバコ煙に由来する悪臭および有毒ガス等の洗浄除去実験を行った。これらの電解水をスクラバーの洗浄液として用いることにより、水道水と比較して、硫化水素、メタンチオール (別名メチルメルカプタン)、一酸化炭素、一酸化窒素に対する除去効果が顕著に認められた。また、ホルムアルデヒドガスに対しても、電解次亜水の有効な除去効果が得られた。一方、水溶性であるアンモニアやエタノールガスに対しては、電解次亜水は水道水と同等の除去効果であった。無隔膜電解法は、安全で簡便に電解次亜水および強アルカリ性電解次亜水を調製できる有用な方法であり、調製された電解水はスクラバー洗浄液への適用が期待できる。

キーワード：電解処理、電解次亜水、有効塩素、脱臭、スクラバー

1 緒言

食品工場では、製造工程や排水処理施設から発生した悪臭ガスに対する近隣住民やオフィスからの苦情が年々増加しており、深刻な問題となっている^{1,2)}。また、レストラン、ファストフード店等の外食産業においても近隣への臭気対策や店内での分煙対策の必要性が次第に高まっている。さらに、厨房からの排ガスやタバコ煙には臭気成分の他にオイルミストや有機成分 (ニコチン、タール等) が含まれており、ダクトや脱臭塔の内部汚染や室内壁面の着色の原因となっている。一方、多くの自治体では、悪臭防止法や条例などにより敷地境界、気体排出口および廃水における特定悪臭物質濃度または臭気指数 (臭気濃度) の基準を定めており^{1,2)}、早期解決を促している。適正かつ低コストな臭気対策の実施を目的に種々の脱臭装置が開発されつつあるが³⁾、現状では、安価で十分な脱臭効率を有している装置は極めて少ない。

著者らは、比較的安価で取り扱いやすい無隔膜方式で製造する電解水に着目し、代表的な脱臭技術である薬液洗浄法⁴⁾への適用性について検討を進めている。無隔膜電解法は、食塩水を原料として希薄な次亜塩素酸ナトリウム溶液 (電解次亜水) を製造する安全かつ簡便な方法であり、生成した電解次亜水は強力な酸化剤、殺菌剤とし

て広く用いられている。さらに、食塩を含有する水酸化ナトリウム溶液を陽極・陰極一体型電極で電気分解することにより、有機物汚れに対して洗浄効果を有する強アルカリ性電解次亜水を調製することができる⁵⁾。次亜塩素酸イオンとアルカリの併用は、広範囲の悪臭物質の吸収・分解に有効であり、脱臭性能の維持に対する管理が容易である。

本研究では、電解次亜水および強アルカリ性電解次亜水をスクラバー脱臭装置の洗浄液として利用し、食品工場で排出される悪臭ガスや、タバコの喫煙より発生する臭気成分と環境汚染ガスの洗浄除去効果を検討した。また、悪臭物質ではないが、シックハウス症候群の原因物質である揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC) の一つであるホルムアルデヒド、および醸造場壁面に繁殖する黒カビの発生原因であるエタノールの洗浄除去実験も実施したので報告する。

2 材料と方法

2.1 悪臭ガスおよび環境汚染ガスの調製

食品工場由来の悪臭ガスとして、硫化水素 (H_2S)、メタンチオール (CH_3SH ; 別名メチルメルカプタン)、アンモニア (NH_3) の標準ガス (住友精化株) を用いた。タバコの喫煙由来の臭気成分と環境汚染ガスとして、アンモニア、アセトアルデヒド (CH_3CHO)、一酸化炭素 (CO)、

窒素酸化物 (NO_x) を処理対象とした。タバコ煙は、マイルドセブン (日本たばこ産業株) 5 本を自動吸煙機 (JEM1467⁶⁾ に準拠) に装着し、燃焼させることによって発生させた。また、一酸化炭素 (CO) と一酸化窒素 (NO) については、標準ガス (住友精化株) を用いた実験も並行して行った。ホルムアルデヒド (HCHO) およびエタノール (C₂H₅OH) の蒸気は、各々の溶液をホットプレートで気化することにより発生させた。

2.2 洗浄液の調製

電解次亜水 (pH 9.2~9.5、有効塩素(AC): 80~100ppm) および強アルカリ性電解次亜水 (pH 12.0、AC: 200ppm) の調製は、電解原液として各々 0.1% (w/v) の NaCl 溶液 (pH 6.5) および NaOH で pH 12.0 に調整した 0.1% (w/v) の NaCl 溶液を、陽極・陰極一体型電極⁹⁾ (Cannon 6A, 12A; 株ジー・イー・エス) を使用して電気分解することにより行った。使用した電極は、陽極 (セラミック) と陰極 (チタン) が一体化した円筒状の投げ込み式電極であり、安全で簡便に次亜塩素酸水溶液を調製することができる。AC の生成量は、電解時間で調整した。AC 濃度は、ヨウ素滴定法で測定した⁷⁾。水道水は岡山市の水道水 (pH 7.2) を使用した。

2.3 脱臭実験

食品工場由来の悪臭ガス (硫化水素、メタンチオール、アンモニア) の脱臭実験には、縦型向流式スクラバー脱臭装置 I (株フジワラテクノアート) を使用した (Fig. 1)。洗浄液には、水道水と電解次亜水 (pH 9.2, AC: 80ppm) を用いた。ブローヤにより濃度調整した標準ガスを 33L/min の流量で脱臭塔 (50L) の底部から供給し (滞留時間 1.2 min)、洗浄液を上部ノズルからシャワーリング

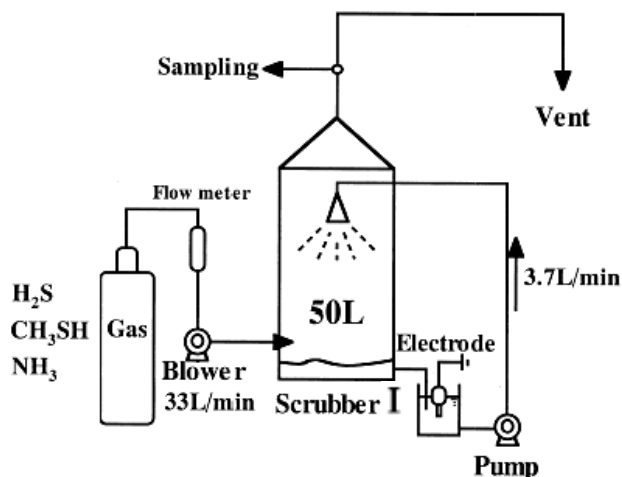


Fig. 1 Flow diagram of the scrubber I for the removal of stinking compounds known to be generated from decomposed foods.

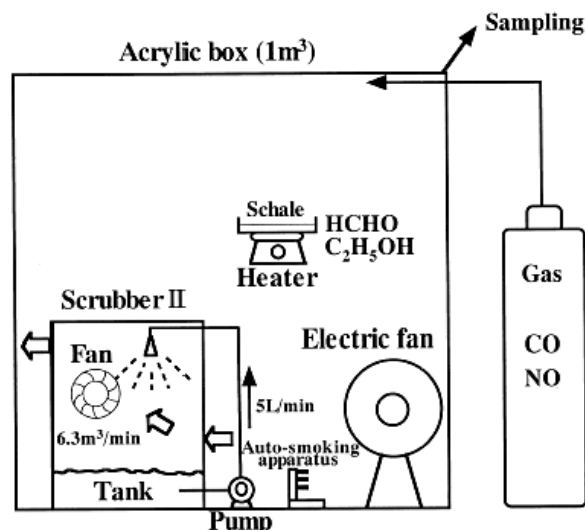


Fig. 2 Flow diagram of the scrubber II for the removal of stinking and noxious compounds known to be generated from smoking gas, formaldehyde, and ethanol.

(噴量 3.7L/min) することにより気液接触させた。洗浄液は、再度ポンプで汲み上げて循環利用した。運転開始 6 分後 (滞留時間の 5 倍)、脱臭装置出口の悪臭ガス濃度を測定した。

タバコ由来の悪臭および環境汚染ガスの脱臭・除去実験は、簡易スクラバー脱臭装置 II (株ジー・イー・エス)、吸煙機および攪拌用扇風機 (YLEM-C305; 株山善) を設置したアクリル容器 (1m×1m×1m) 内で行った (Fig. 2)。タバコ煙にはニコチンやタール等の有機成分が含まれることから、洗浄液には強アルカリ性電解次亜水 (pH 12.0, AC: 200ppm) と水道水を使用した。吸煙機に装着したタバコがフィルター手前 5mm まで燃焼した時点が初発ガス濃度とした。その直後に脱臭装置の運転を開始し、30 分後と 60 分後の濃度を測定した。標準ガスを用いた一酸化炭素と一酸化窒素の除去実験では、初発濃度が約 30ppm に到達した時点で脱臭装置の運転を開始した。洗浄液のシャワーリング噴量および脱臭装置の風量 (吸入・排出) は、各々 5L/min、6.3m³/min であった。

ホルムアルデヒドおよびエタノールの洗浄除去実験は、上記アクリル容器内にて、スクラバー脱臭装置 II、ホットプレート (岩城硝子株) および攪拌用扇風機 (YLEM-C305; 株山善) を設置して行った (Fig. 2)。洗浄液には、水道水と電解次亜水 (pH 9.5, AC: 100ppm) を使用した。3% (w/w) ホルムアルデヒド溶液 3ml もしくは 99.5% (w/w) エタノール溶液 2.5~5ml をガラスシャーレに入れ、ホットプレートで加熱し完全に気化した時点が初発ガス濃度とし、直ちに脱臭装置を稼働させ、経時的に濃度変化を測定した。

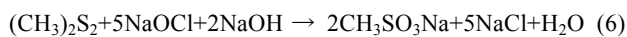
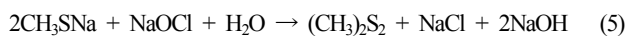
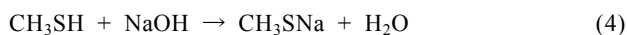
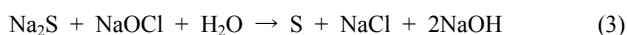
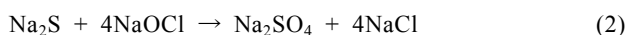
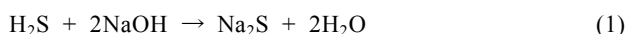
ガス濃度の測定には、ガス検知管を用いた (4LK およ

び4LT (H₂S) ; (株)ガステック、70L (CH₃SH) ; (株)ガステック、105SD (NH₃) ; 光明理化学工業(株)、92L (CH₃CHO) ; (株)ガステック、1La および 1LC (CO) ; (株)ガステック、175U (NO_x, NO) ; 光明理化学工業(株)、171SB (HCHO) ; 光明理化学工業(株)、112L (C₂H₅OH) ; (株)ガステック)。

3 結果および考察

3.1 食品由来の悪臭ガスの洗浄除去

Table 1 に、水道水と電解次亜水 (pH 9.2, AC: 80ppm) を洗浄液として用いた場合の悪臭ガス (硫化水素、メタンチオール、アンモニア) の洗浄除去結果を示す。硫化水素の除去率は、水道水では 29~41%であったが、電解次亜水の使用により 91~93%と著しく向上した。メタンチオールの除去率も水道水では 33%であったが、電解次亜水ではほぼ完全に除去された。アンモニアは、水道水および電解次亜水で共に 100%の除去率が得られた。硫化水素とメタンチオールについては、NaOH による反応 (式 1, 4) と NaOCl による酸化反応 (式 2, 3, 5, 6) の相加作用により洗浄除去されたと推察される。



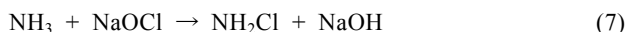
水溶性であるアンモニアは、水への溶解度が極めて高いために水洗浄のみで良好な除去が行えたが、電解次亜水を使用することにより洗浄液のアンモニア臭が著しく低下することが確認された。これは、吸収・溶解された

Table 1. Removal of stinking compounds originated from foods by scrubber I using tap water and electrolytically-generated NaOCl solution.

Cleaning solution	Stinking compound	Before treatment	After treatment	Removal efficiency (%)
		(ppm)		
Tap water	H ₂ S	1.7	1.2	29.4
		3.3	2.2	33.3
		7.0	4.1	41.4
	CH ₃ SH	1.8	1.2	33.3
	NH ₃	6.0	ND	100
Electrolytically-generated NaOCl ^{a)}	H ₂ S	1.7	0.1	93.3
		3.3	0.2	93.3
		7.0	0.6	91.4
	CH ₃ SH	1.8	ND	100
	NH ₃	6.0	ND	100

^{a)}pH 9.2 and available chlorine 80ppm
ND: Not detected

アンモニアが次亜塩素酸により酸化される (式 7) ためと考えられた。



3.2 タバコからの発生ガスの洗浄除去

Table 2 に、水道水および強アルカリ性電解次亜水 (pH12.0, AC: 200ppm) によるタバコ由来の悪臭および環境汚染ガスの洗浄除去結果を示す。ブランク試験は、洗浄液を供給しないで脱臭装置を空運転させたときの濃度変化を示している。アンモニアは、ブランク試験において 30 分後に 1.0ppm、60 分後に 0.5ppm に減少した。これは、アンモニアが脱臭装置やアクリル容器表面に吸着したためと考えられた。水道水、強アルカリ性電解次亜水共に 30 分後にはアンモニアは検出されなかった。アセトアルデヒドの除去効果は、強アルカリ性電解次亜水を用いた方が水道水よりも高かった。これは、式 8 に示す酸化反応に起因するものと推察された。



一酸化炭素は、初発濃度が 400ppm と高くなった。お

Table 2. Removal of stinking and noxious compounds generated from smoking gas by scrubber II using tap water and alkaline electrolytically-generated solution.

		blank	Tap water	Alkaline electrolytically-generated NaOCl solution ^{a)}
NH ₃	0min	5.5	5	4.5
	30min	1.0	ND	ND
	60min	0.5	ND	ND
CH ₃ CHO	0min	10	10	9
	30min	10	7	4
	60min	10	5	2.5
CO	0min	390	380	400
	30min	350	350	350
	60min	320	320	310
NO _x	0min	9	9	9
	30min	8	8	7
	60min	7	7	6

^{a)}pH 12.0 and available chlorine 200ppm
ND: Not detected

そらく、アクリル容器内の酸素不足が原因で不完全燃焼を起こしたのではないかと考えられた。一酸化炭素は初発濃度が高いうえに、ブランク試験で 70ppm 減少するなど濃度の変化が大きいために、水道水および強アルカリ性電解次亜水の除去効果については評価できなかった。窒素酸化物は、両洗浄液による顕著な除去効果は見られなかった。

そこで、一酸化炭素および一酸化窒素の標準ガスを用いて同様の実験を行った。一酸化炭素（初発濃度 28ppm）は、ブランク試験と比較して、水道水と強アルカリ性電解次亜水によるシャワーリング処理により、時間と共に濃度が徐々に減少することが確認され、さらに強アルカリ性電解次亜水の優位性も認められた（Fig. 3A）。また、一酸化窒素（初発濃度 31ppm）についても、洗浄処理の有効性、強アルカリ性電解次亜水の優位性が認められた（Fig. 3B）。これらのガスのシャワーリング水への溶解および酸化分解のメカニズムについては検討中である。また、処理後の洗浄液の適正な廃水処理方法や洗浄液中の有害副生成物の検出、無害化についても検討する必要がある。

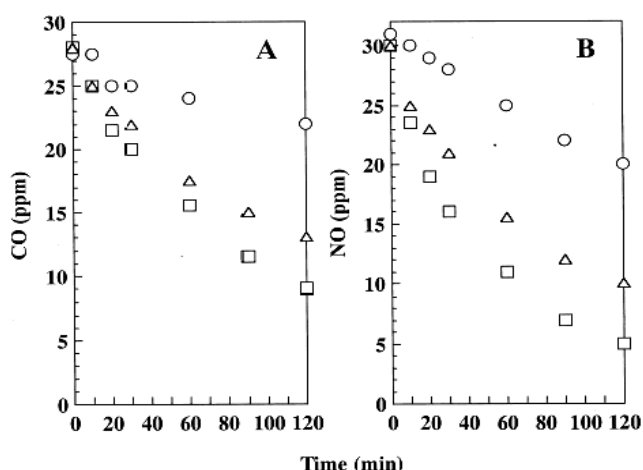
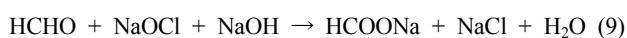


Fig. 3 Time courses of the removal of CO(A) and NO(B) by scrubber II using tap water and an alkaline electrolytically-generated hypochlorite solution.

Symbols: ○ ; blank, △ ; tap water, □ ; alkaline electrolytically-generated NaOCl solution (AC:200ppm, pH12.0)

3.3 ホルムアルデヒドガスの洗浄除去

Fig. 4 に、ホルムアルデヒドガス（初発濃度 35ppm）の洗浄除去結果を示す。水道水および電解次亜水（pH 9.5, AC: 100ppm）を用いたシャワーリングにより、ホルムアルデヒド濃度は時間と共に急速に減少した。除去速度は、電解次亜水の方が大きかった。これは、電解次亜水中の次亜塩素酸による酸化反応（式9）が起こるため、水道水よりも高い効率でホルムアルデヒドの除去が達成されたものと考えられる。



3.4 エタノールガスの洗浄除去

Fig. 5 に、エタノールガス（初発濃度 1000, 2000ppm）の洗浄除去結果を示す。いずれの初発濃度においても、水道水および電解次亜水（pH 9.5, AC: 100ppm）によるシ

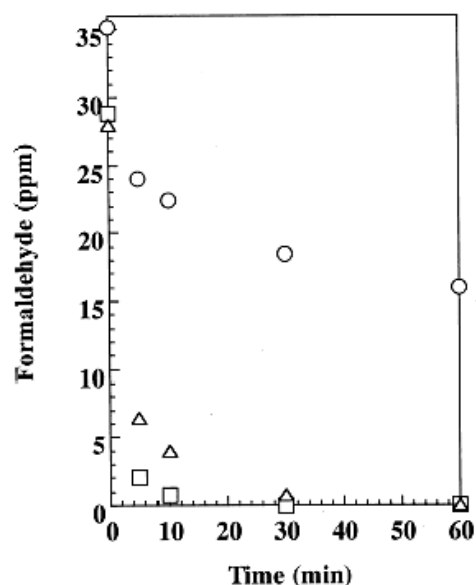


Fig. 4 Time courses of removal of HCHO by scrubber II using tap water and electrolytically-generated hypochlorite solution.

Symbols: ○ ; blank, △ ; tap water, □ ; alkaline electrolytically-generated NaOCl solution (AC:100ppm, pH9.5)

ャワーリング処理によりエタノール濃度は著しく減少した。除去速度は、水道水および電解次亜水ともほぼ同一であり、水への溶解度の大きいエタノールでは電解次亜水の優位性は見られなかった。

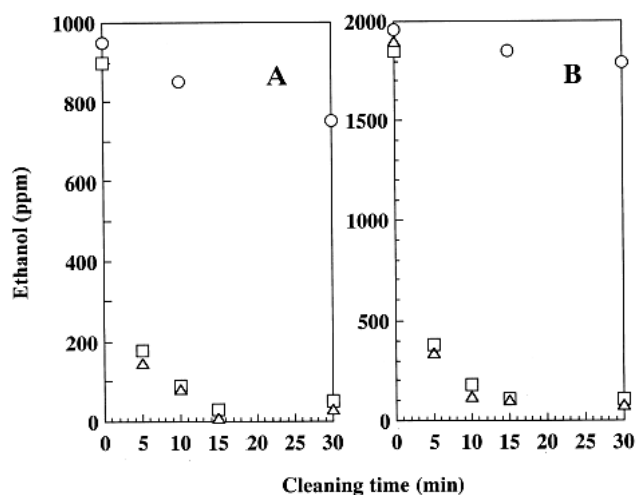


Fig. 5 Time courses of removal of ethanol by scrubber II using tap water and electrolytically-generated hypochlorite solution.

Initial concentration (A)1000ppm; (B)2000ppm.

Symbols: ○ ; blank, △ ; tap water, □ ; electrolytically-generated NaOCl solution (AC:100ppm, pH9.5)

4 結論

電解次亜水および強アルカリ性電解次亜水をスクラバーの薬液洗浄法に適用し、腐敗食品やタバコ煙に由来する悪臭および有害ガス、およびホルムアルデヒドとエタ

ノールの洗浄除去実験を行い、以下の結果が得られた。

- ① 電解次亜水の使用により、硫化水素 (1.7~7.0ppm) は 91~93%除去され、メタンチオール (1.8ppm) とアンモニア (6ppm) はほぼ 100%除去された。
- ② 強アルカリ性電解次亜水の使用により、タバコ由来の悪臭・有害ガスであるアンモニア、アセトアルデヒド、一酸化炭素、一酸化窒素の洗浄除去効果が認められた。
- ③ ホルムアルデヒドは、シャワーリングにより著しく減少した。電解次亜水を用いた場合、水道水よりも高い除去効果が得られた。
- ④ アンモニアとエタノールガスは、シャワーリングにより著しく減少したが、電解次亜水の優位性は認められなかった。

電解次亜水および強アルカリ性電解次亜水は、比較的安かつ簡便に調製できるうえ、アルカリによる溶解作用と次亜塩素酸イオンによる酸化作用を合わせ持つため、広範囲の悪臭・有害成分の除去に有効であると思われる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、縦型向流式スクラバー脱臭装置 I を用いた脱臭実験に技術協力を頂いた株式会社フジワラテクノアートの臼井康朗氏に厚く御礼申し上げます。また、陽極・陰極一体型電極および簡易スクラバー脱臭

装置 II を貸与して頂いた株式会社ジー・イー・エスの中村信一氏に深謝いたします。

文献

- 1) 環境省：臭気対策のすすめ—悪臭苦情を出さないために—。 http://www.env.go.jp/air/akushu/taisaku_p/, 2003.3
- 2) 伊藤和彦：食品産業における臭い対策、*食品と開発*, **38**(8), 23-28, 2003
- 3) 環境省：ひと目で分かる「脱臭装置」選択ガイド (2003 飲食店版) http://www.env.go.jp/air/akushu/d_guide/, 2003.3
- 4) 小松繁、石黒辰吉：普及版防脱臭技術集成, 171-183, 2002
- 5) 竹原淳彦、福崎智司：電解技術を利用した塩素化アルカリ性溶液の調整と洗浄への適用。 *食科工*, **51**, 92-97, 2004
- 6) 日本電機工業会規格：家庭用空気清浄機、JEM 1467, 1995
- 7) 日本工業規格：工業用水試験方法、JIS K 0101, pp100-101, 1998

Removal of Stinking and Noxious Compounds by Scrubber Using Electrolytically-Produced Hypochlorite Solutions

Atsuhiko Takehara, Hiromi Urano, and Satoshi Fukuzaki

Industrial Technology Center of Okayama Prefecture

Hypochlorite waters with alkaline pH were prepared by electrolysis of 0.1% sodium chloride solutions with pH6.5 and 12.0 using ceramics / titanium electrode without diaphragm between the anode and the cathode. These solutions and tap water were examined for their effect on scrubber in terms of the removal of stinking and noxious compounds known to be generated from decomposed foods and smoking gas. It turned out that the hypochlorite waters show markedly higher effect than tap water in terms of removing hydrogen sulfide, methanethiol (methylmercaptane), carbon monoxide, and nitrogen monoxide. In addition, the hypochlorite water with pH9.5 was capable of removing formaldehyde gas. The capability of removing ammonia and ethanol was comparable between the hypochlorite water and tap water. The electrolysis without diaphragm between the anode and the cathode is a relatively safe and handy method to prepare the hypochlorite waters with alkaline pH, which may be applicable as cleaning solution for scrubber.

Key words : electrolysis, electrolytically-generated NaOCl solution, available chlorine, deodorization, scrubber