化学変化による足のニオイの緩和

堺　優斗

要旨

足部臭気の主要原因物質であるイソ吉草酸は、中和反応のみでは十分な臭気低減が困難である。本研究では、イソ吉草酸をエステル化反応によって化学的に別の物質へ変換し、臭気特性を変化させる手法に着目した。触媒として濃硫酸およびイオン交換樹脂を用い、反応の進行および臭気の変化を比較した。その結果、濃硫酸条件では刺激臭が低減し、果実様の香気が確認された。一方、イオン交換樹脂条件でもエステル生成は認められたが、反応速度および生成量は小さかった。本研究より、イオン交換樹脂は足部臭気の化学的緩和に応用可能な触媒であることが示唆された。

キーワード：イソ吉草酸　エステル化　陽イオン交換樹脂

Ⅰ. はじめに

Ⅰ-1. 足部臭気の原因物質

足部から発生する不快臭気の主要成分として、揮発性脂肪酸であるイソ吉草酸（isovaleric acid）が知られている。消臭方法は一般に、物理的吸着、マスキング、微生物分解、化学反応の 4 種類に分類される。既報によれば、イソ吉草酸は単純な中和反応のみでは十分な臭気低減が得られないことが示されている（宮澤, 1997；岩崎, 2024）。

Ⅰ-2. エステル化反応による臭気緩和の可能性

そこで本研究では、イソ吉草酸をエステル化反応によって化学的に別の物質へ変換し、臭気特性を変化させる手法に着目した。イソ吉草酸とエタノールのエステル化反応は以下の式で表される。

$(CH_3)_2CHCOOH+C_2H_5OH\rightarrow$
$(CH_3)_2CHCOOC_2H_5+H_2O$

Ⅰ-3. イオン交換樹脂が触媒として機能する理由

エステル化反応は一般に酸触媒の存在下で進行し、生成物であるイソ吉草酸エチルは果実様の香気を示すことが知られている。酸触媒としては濃硫酸が広く用いられてきたが、近年ではイオン交換樹脂が固体酸触媒として注目されている。イオン交換樹脂はスルホン酸基（$–SO_3H$）などの強酸性官能基を有し、プロトン供与によってカルボン酸を活性化することでエステル化反応を促進する。また、固体触媒であるため反応後の分離が容易であり、腐食性や安全性の面で液体酸に比べて利点を有する（Hodge, 1997；Helfferich, 1962）。

Ⅰ-4. イソ吉草酸、酢酸、アンモニアの認知閾値の比較

悪臭物質の強さは、においを感知できる最小濃度（検知閾値）や、においの種類を識別できる濃度（認知閾値）によって定量的に評価される。本比較では、イソ吉草酸、酢酸、アンモニアの認知閾値を中心に整理した。イソ吉草酸の認知閾値は約 0.001～0.01ppm と報告されており、極めて低濃度で特徴的な足臭として認識される。一方、酢酸の認知閾値は約 1～5ppm、アンモニアは約 5～20ppm とされる。したがって、認知閾値で比較すると、イソ吉草酸は酢酸より約 100～1,000 倍、アンモニアより約 1,000 倍以上低濃度で認識されることになる。このことから、イソ吉草酸は日常的に身近な酢酸やアンモニアと比較して、はるかに強い臭気特性を有する物質であるといえる。

Ⅰ-5. 本研究の目的

本研究では、濃硫酸およびイオン交換樹脂を触媒として用い、イソ吉草酸のエステル化反応を比較検討することで、足部臭気の化学的緩和手法の可能性、また、認知閾値を参考に、酢酸について官能評価を行い、エステル化反応式前後の臭気程度を評価することを目的とした。

II. 手法

Ⅱ-1. 濃硫酸触媒条件

イソ吉草酸水溶液およびエタノールに濃硫酸を添加し、約 30 分加熱した。反応終了後、純水を加えて層分離を行い、上層のエステル層を抽出した。臭気の変化は複数名による官能評価で確認した。

Ⅱ-2. イオン交換樹脂触媒条件

濃硫酸をイオン交換樹脂に置き換え、その他の条件は 2.1 と同一とした。加熱時間は 200 分とし、反応後に同様の抽出操作および官能評価を行った。

III. 結果

Ⅲ-1. 濃硫酸触媒条件の結果

反応後、生成物は透明なエステル層と水層に明瞭に分離した。イソ吉草酸特有の刺激臭は大きく低減し、パイナップル様・シロップ様の甘い香りへの変化が観察された。

Ⅲ-2. イオン交換樹脂触媒条件の結果

エステル層は得られたが、白濁がみられ、生成量は濃硫酸条件より少なかった。反応速度は遅く、官能評価でも香気の変化は弱かった。

IV. 考察

イオン交換樹脂条件で生成物が白濁した要因として、樹脂由来の微粒子が混入した可能性がある。また、反応液の量が大きく、ウォーターバスにより十分な均一加熱が行われなかったことが反応進行を妨げた可能性が高い。

濃硫酸は強酸性と脱水能を併せもち液相で均一に作用するため反応が迅速に進行するが、イオン交換樹脂は固体触媒であるため反応点が限定され、反応速度が遅くなると推察される。

しかし、操作の安全性、取り扱いの容易さ、環境負荷の低さの点でイオン交換樹脂には利点があり、消臭繊維などの実用化の観点では依然として有望である。

V. 結論

本研究により、イオン交換樹脂を触媒とした条件でも 70〜80℃付近でイソ吉草酸のエステル化反応が進行することが示された。今後、体温付近の約40℃でも反応を促進可能な固体酸触媒を開発することで、履くだけで足部臭気を化学的に低減する新規消臭素材の実用化へつながると考えられる。

謝辞

本研究の実験において、終始丁寧なご指導をいただいた化学および生物の先生方に心より感謝申し上げます。先生方の助言は、本研究を進める上で大きな支えとなりました。

文　献

宮澤正人（1997）. *体臭の化学—揮発性成分とその生成機構.* におい・かおり環境学会誌, 28(3), 145–152.

岩崎達也（2024）. *イソ吉草酸の化学的性質と消臭技術への応用.* 化学と教育, 72(1), 12–18.

Hodge, P. (1997). Ion-exchange resins as catalysts in organic reactions. *Chemical Society Reviews,* 26, 417–424.

Helfferich, F. (1962). *Ion Exchange*. McGraw-Hill.

Hoshika, Y., Imamura, T., Muto, G., & Van Gemert, L. J. (1993). *International comparison of odor threshold values of several odorants in Japan and in The Netherlands*. Atmospheric Environment, 27A, 419–424.

Devos, M., Patte, F., Rouault, J., Laffort, P., & Van Gemert, L. J. (1990). *Standardized human olfactory thresholds*. IRL Press.

日本環境省. 悪臭防止法関係資料（特定悪臭物質の基準値資料）.