

機関番号：37116
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20590623
 研究課題名（和文） 混合有機溶剤取扱い作業におけるリスクアセスメントのための環境濃度予測手法の開発
 研究課題名（英文） An estimation method of environmental vapor concentration for risk assessment of workplaces using multicomponent organic solvents.
 研究代表者
 保利 一（HORI HAJIME）
 産業医科大学・産業保健学部・教授
 研究者番号：70140902

研究成果の概要（和文）： 混合有機溶剤を取り扱う作業において発生する蒸気の各成分の作業環境中の濃度を、実際に測定することなく予測する方法を開発するため、混合有機溶剤を入れた容器から蒸発する蒸気の濃度を経時的に測定するとともに、気液平衡論と物質移動速度論を組み合わせた混合有機溶剤蒸気発生に関する推算モデルを作成した。2～4成分の混合有機溶剤蒸気について実験値と推算値を比較検討した結果、両者は良好な一致が見られた。

研究成果の概要（英文）： In order to develop a prediction method of the vapor concentrations of multicomponent organic solvents in the work environment, we measured vapor concentrations emitted from a vessel temporally. A model for predicting multicomponent organic vapor concentrations were developed based on theories of the vapor-liquid equilibria and mass transfer rate. The experimental vapor concentrations were in good agreement with the predicted ones for 2 to 4 component of organic solvents.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究代表者の専門分野：労働衛生工学，作業環境管理学

科研費の分科・細目：社会医学・衛生学

キーワード：混合有機溶剤，気液平衡，物質移動係数，蒸発速度

1. 研究開始当初の背景

(1) 作業現場で使用される有機溶剤の大部分は混合有機溶剤である。作業者の有機溶剤の主な曝露経路は吸入であるので、有機溶剤作業のリスクアセスメントを実施するには、作業環境中の蒸気の濃度を予測することが重要である。

(2) しかし、有機溶剤は物質によって蒸気圧や極性がそれぞれ異なるため、混合有機溶剤の場合、液の組成と、液が蒸発したときの気

中の蒸気の組成は一般に異なる。したがって、環境中の蒸気濃度を予測することは困難であった。

(3) 研究代表者らは、それまでの研究において、混合有機溶剤の液相成分と、これが蒸発して平衡状態になった時の気相成分の成分比は同じではないこと、また、平衡状態における気相成分は、気液平衡関係から予測できることを示した。

(4) しかしながら、実際の作業環境では、液相

と気相は平衡状態になることはないため、実際の作業環境を予測するには気液平衡だけではなく、動的な解析が必要であると考えられた。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、混合有機溶剤の蒸発にともなう濃度の経時変化を実験、理論の両面から検討するものである。

(2) 容器に混合溶剤を入れ、密閉せずに換気しながら放置すると、溶剤は経時的に蒸発する。その際、揮発性の高い物質は、蒸発速度が大きいため気中濃度は高くなるが、蒸発に伴って液相中の比率が経時的に小さくなり、濃度も経時的に変化する。また、換気に伴って蒸気は希釈され、濃度は平衡濃度よりも低くなる。これらの現象を解析するには、気液平衡論と物質移動速度を考慮したモデルを導入する必要がある。

(3) そこで本研究では、容器から蒸発する混合有機溶剤蒸気の濃度を経時的に測定することにより、蒸発速度を実験的に求めるとともに、気液平衡論、物質移動速度論に基づく発生蒸気濃度の推算モデルを作成し、混合有機溶剤作業におけるリスクアセスメントを推進するのに有用なツールを開発することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 実験装置及び方法

① 実験装置の概略を図1に示す。恒温槽(30℃)(4)中に静置された蒸気発生器(3)内の蒸発セル(直径 32.65 mm, 深さ 32.3 mm)(2)に、初期量が異なる純物質の有機溶剤を入れ、流量 150 ml/min で空気を通じた。蒸気発生器内の空気をスターラー(5)で攪拌することにより、溶剤蒸気と空気を良好に混合させた。容器を出る空気の一部をオートガスサンプラー(GS-5000A, ジェールサイエンス)(6)を用いて定期的に採取し、FID 付ガスクロマトグラフ(GC-2010, 島津製作所, 以下 GC と略す)(7)を用いて蒸気濃度を経時的に測定することにより、蒸発速度を計算し、これから物質移動係数を(2)式により求めた。

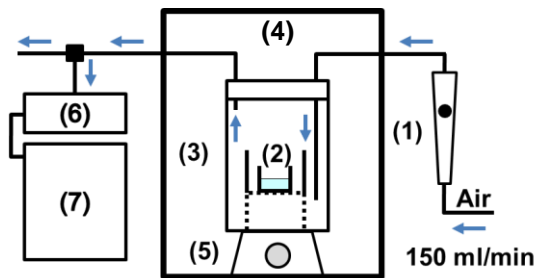


図1 実験装置の概略図

(1) ローターメータ, (2) 蒸発セル, (3) 蒸気

発生器, (4) 空気恒温槽, (5) スターラー, (6) オートガスサンプラー, (7) FID 付ガスクロマトグラフ

② 次に、上述と同様に蒸発セルに所定の割合で混合有機溶剤を入れ、発生蒸気濃度を GC により経時的に測定した。本研究では代表的な有機溶剤であるトルエン、メタノール、MEK、MBK、*o*-キシレンおよび酢酸エチルを用いて実験を行った。

(2) 理論

① 基礎式

温度 T (K), 圧力 P (Pa), 時間 t (min) における蒸気発生器内の状態を考える。成分 i について、液相モル分率を x_i , 気相モル分率を y_i , 発生器内の蒸気濃度を C_i (ppm) とすると、定常状態では次式が成り立つ。

$$P_i^* = y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} = 9.869 C_i^* \quad (1)$$

$$n \frac{dx_i}{dt} = k_i A (C_i - C_i^*) \times 10^{-6} \quad (2)$$

ここで、 n は初期の液相全モル数、 k_i は成分 i の物質移動係数 ($\text{mol}/\text{min} \cdot \text{mm}^2$), A は蒸発面積 (mm^2), C_i^* は平衡蒸気濃度 (ppm), P_i^* は平衡分圧 (Pa), P_i^{sat} は飽和蒸気圧 (Pa), γ_i は活量係数である。

(1) 式の活量係数 γ_i の推算には以下に示す UNIFAC 式を用いた。

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3)$$

ただし、(3) 式の右辺第 1 項は

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (4)$$

ここで、

$$l_i = (z/2)(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (5)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (6)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (7)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (8)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (9)$$

である。

これらの式において、 ϕ_i は成分 i のセグメント分率、 θ_i は成分 i の表面積分率、 v_k^i は分子 i 中のグループ k の数、 R_k はグループ体積パラメータ、 Q_k はグループ表面積パラメータである。また、 z は配位数であり、一般に $z = 10$ と与えられる。

また、(3)式の右辺第2項は、(10)式で与えられる。

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (10)$$

ただし、

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (11)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (12)$$

$$X_m = \frac{\sum_i x_i v_m^{(i)}}{\sum_i x_i \sum_n v_n^{(i)}} \quad (13)$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (14)$$

である。

これらの式で、 Γ_k はグループ k の活量係数、 Θ_m はグループ m の表面積分率、 X_m はグループ m のモル分率である。また、 a_{mn} はグループ間相互作用パラメータである。

R_k および Q_k の値は van der Waals 体積と van der Waals 表面積により計算することができ、現在存在するすべてのグループについては決定されているので、これらを(8)、(9)式に代入することにより、 r_i 、 q_i が計算でき、これらを(5)~(7)式に代入することにより、 l_i 、 θ_i 、 ϕ_i が求まるので、これらを(4)式に代入することにより(3)式の右辺第1項が求まる。また、 a_{mn} についても、有機溶剤中毒予防規則の対象物質で、産業現場で多く使用されている溶剤系であれば、ほとんどの系で決定されているので、(14)式から Ψ_{mn} が求まり、実験条件から(13)式の X_m が求まり、(12)式から Θ_m も求まるので、これらを(11)式に代入して Γ_k が求まる。したがって、(10)式、すなわち、(3)式の右辺第2項が求められる。このようにして得られた γ_i を(1)式に代入して P_i^* および C_i^* を求めることができる。

また、(1)式中の飽和蒸気圧は次式で示される Antoine の式(15)を用いた。

$$P_{sat} = A - \frac{B}{C + t_w} \quad (15)$$

ただし、 A 、 B および C は Antoine 定数、 t_w は温度である。

② 計算方法

蒸気濃度の経時変化の実測値から各成分の蒸発量を計算し、初期量からこの蒸発量を差し引いた値を用いて、時間 t 後の液相組成 x_i を算出した。その液相組成を(1)式に代入し、気相モル分率 y_i を求めた。蒸発速度は(2)式より算出した。ただし、(2)式中の物質移動係数 k_i については、純物質の蒸発速度を実験的に調べることで、拡散距離の関数として表した。

実験開始時は蒸気発生器内の濃度は低く、定常状態にはなっていない。この初期の非定常状態のモデルの概略を図2に示す。

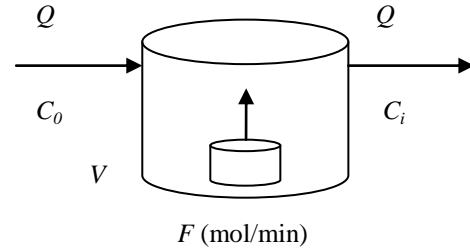


図2 初期の過渡期における蒸気発生モデルの概略図。 Q :流量(L/min), C_0 :入口濃度(mol/L), C_i :出口濃度(mol/L), F :発生量(mol/min), V :発生容器の容積(L)

このモデルで物質収支を考えると式(16)のようになり、積分し整理すると式(17)になる。

$$V \frac{dC}{dt} = F + C_0 Q - C_i Q \quad (16)$$

$$f = \frac{C_i}{F/Q} = 1 - e^{-\frac{Q}{V}t} \quad (17)$$

このときの f は時間 t における出口濃度と発生器内濃度との濃度比を表しており、定常状態では1になる。最終的には式(2)より算出された濃度に f を乗じたものを推算値とした。

4. 研究成果

測定した純物質の蒸気濃度の経時変化から物質移動係数を算出し、拡散距離と物質移動係数の関係を求めた(図3)。その結果、液相の初期量に比例して蒸気濃度が高くなり、拡散距離が長いほど物質移動係数が小さくなることがわかった。図はトルエンの結果であるが、他の溶剤でも、拡散距離が長くなると直

線的に物質移動係数は減少した。したがって、物質移動係数を拡散距離の一次式で表し、推算に用いた。

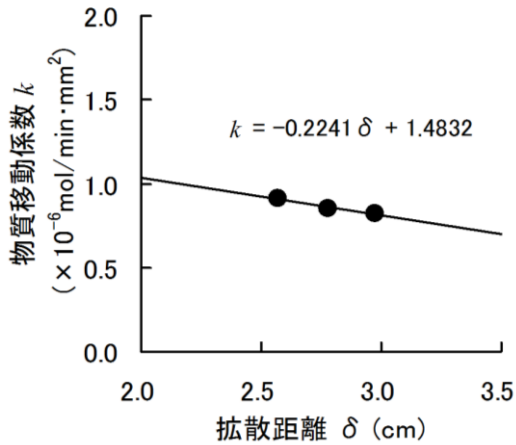


図3 物質移動係数の拡散距離による影響 (溶剤：トルエン)

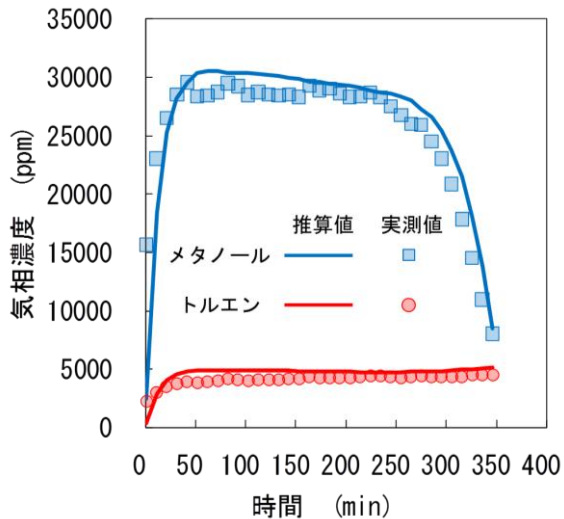


図4 メタノール—トルエン系の気相濃度の経時変化 (メタノール：トルエン=1:1)

2成分系(等モル比)における蒸気濃度の経時変化の実測値と推算値を比較した例を図4～7に示す。いずれの図も、両成分の液相のモル比は1:1とした。図4はメタノール—トルエン系の結果である。実験開始直後は、メタノール濃度は急激に上昇したのち、約30,000 ppmでほぼ一定となり、実験開始後約250分後頃から濃度は急激に減少している。この急激に減少を始めるのは、蒸発セル内のメタノールがほぼ蒸発してしまい、セル内にはほとんどトルエンのみしか残っていないためである。計算値はこの傾向をよく表している。一方、トルエンは最初、濃度が急激に上昇するが、約50分後からはほぼ一定値となっている。実線は推算値であるが、実験値と極めて良好な一致が見られる。トルエンについ

ては、メタノール濃度が急減した約250分後でも急激な変化は見られなかったが、これは、この時点における液相組成がほぼトルエンのみであり、メタノールの影響がほとんどなくなっているためである。

図5は、トルエン—*o*-キシレン系の結果である。トルエンとキシレンはともに芳香族系であり、両者の混合溶液はほぼ理想溶液とみなせることがわかっている。この場合も、初期の非定常時を除けば急激な変化は見られないが、トルエンが漸減し、キシレンは微増している。実験値と推算値は非常に良い一致が見られる。

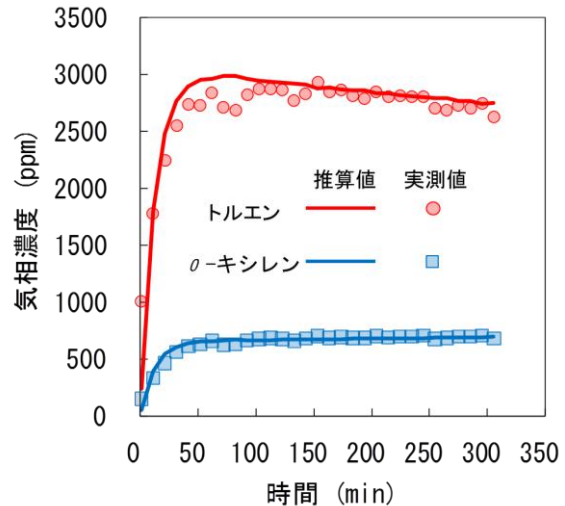


図5 トルエン—*o*-キシレン系の気相濃度の経時変化 (トルエン：*o*-キシレン=1:1)

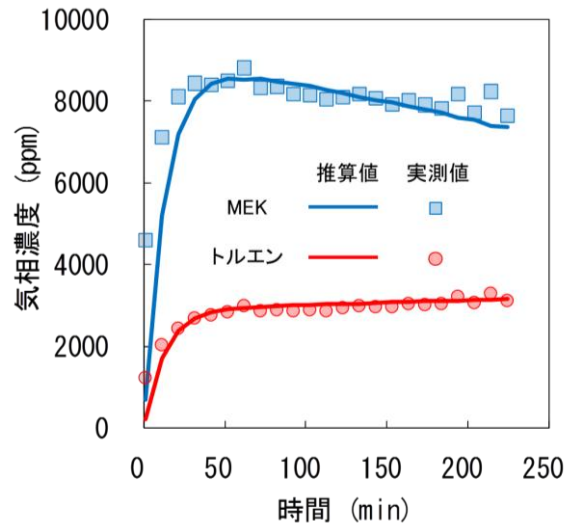


図6 MEK-トルエン系の気相濃度の経時変化 (MEK：トルエン=1:1)

図6はMEK-トルエン系の結果である。MEKのほうが濃度は高く、約1時間後に最大濃度となり、その後減少している。トルエンは、最初急激に上昇した後も漸増している。

推算値と実験値はきわめて良好な一致が見られる。

図7は酢酸エチル—トルエン系の結果である。酢酸エチルのほうが濃度は高くなり、約1時間後に最大値になった後、漸減している。図6と同様、実験値と計算値は良好に一致している。

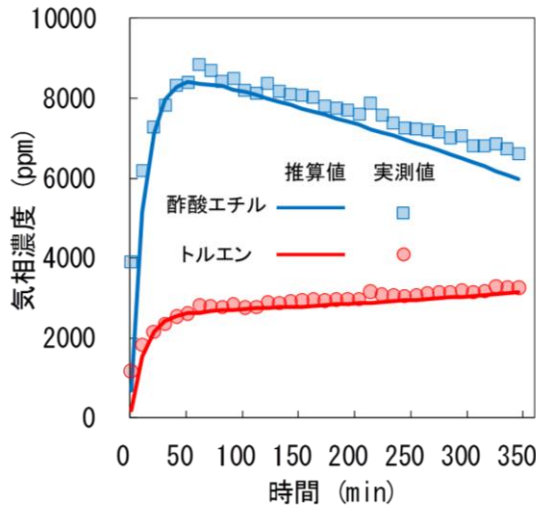


図7 酢酸エチル—トルエン系の気相濃度の経時変化 (酢酸エチル：トルエン=1:1)

図8はそれぞれ酢酸エチル—トルエン—*o*-キシレン3成分系、および図9は酢酸エチル—トルエン—キシレン—MBKの4成分系の結果である。溶液の混合比は図8がモル比で1:1:1、図9が1:1:1:1である。図8では、酢酸エチルが最初極めて高くなり、その後減少している。また、トルエンおよび*o*-キシレンはこの間ほぼ一定でやや微増気味である。実線は推算値であるが、3成分とも実験値ときわめて良好に一致している。4成分系においても、図9に示すように推算値は実験値の傾向をよく表しているが、図8までの結果に比較すると両者間に若干の不一致が生じている。この原因は不明であるが、成分の数が増えると溶剤間の相互作用が大きくなるため、UNIFAC式に用いられているパラメータの推算精度が低くなり、平衡蒸気濃度の推算値にややずれが生じた可能性がある。これについては、さらにデータを増やして検証する必要がある。

以上、混合有機溶剤が容器から連続的に蒸発する場合の蒸気濃度の経時変化を予測するため、気液平衡関係と蒸発速度を考慮したモデルを作成し、実験、理論の両面から検討を行った。気液平衡関係に必要な活量係数の推算には、多成分系への拡張が容易なUNIFAC式を用いた。本モデルによる気中の混合有機溶剤の各成分の蒸気濃度の推算値を実験値と

比較検討した結果、非定常状態も含めた2～4成分系の混合有機溶剤蒸気濃度の経時変化の傾向を良好に表現できることがわかった。したがって、本モデルにより、混合有機溶剤作業における作業環境中の各成分の発生濃度を予測することは可能であると考えられる。このことから、本モデルは、混合有機溶剤を使用する作業環境におけるリスクアセスメントに有用なツールになり得ることが示された。ただし、実際の作業環境は、気流の変化や、室内の濃度分布があるなど、さらに複雑な要因があるので、これらを考慮できるようにモデルを改良することが今後の課題である。

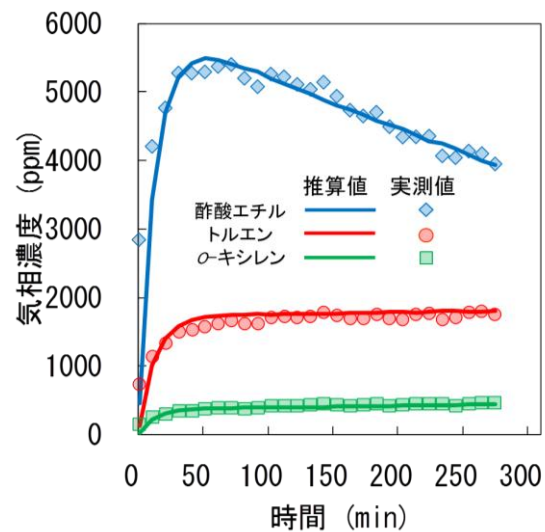


図8 酢酸エチル—トルエン—*o*-キシレン系の気相濃度の経時変化 (酢酸エチル：トルエン：*o*-キシレン=1:1:1)

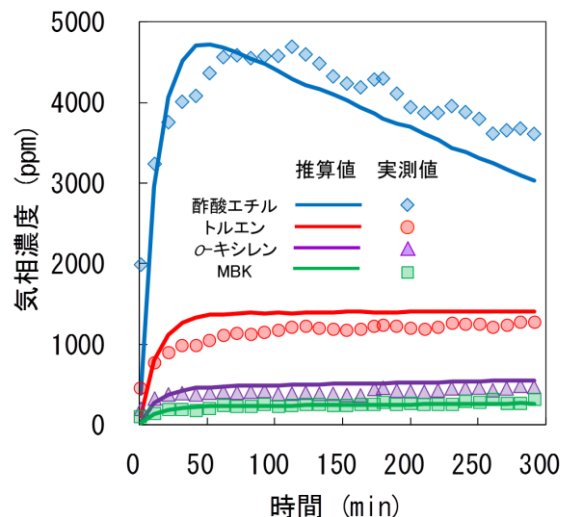


図9 酢酸エチル—トルエン—*o*-キシレン—MBK系の気相濃度の経時変化 (酢酸エチル：トルエン：*o*-キシレン：MBK=1:1:1:1)

5. 主な発表論文等
〔雑誌論文〕(計2件)

- ① Hori H, Ishidao T, Ishimatsu S : A method of estimating changes in vapor concentrations continuously generated from two-component organic solvents. Journal of UOEH、査読有、32(4): 293-302, 2010
- ② 保利 一, 上川路香, 石松維世, 笛田由紀子, 石田尾徹: リアルタイムモニタリング法による混合有機溶剤蒸気の評価法の検討. 作業環境, 査読有, 31(2): 57-62, 2010

〔学会発表〕(計8件)

- ① 保利 一, 石田尾 徹, 石松 維世, 笛田由紀子: 作業環境における混合有機溶剤蒸気濃度の推算法. 第84回日本産業衛生学会, 東京, 2011年5月19日
- ② 二十八裕希, 石田尾 徹, 石松 維世, 笛田由紀子, 樋上 光雄, 保利 一: 蒸発に伴う多成分系混合有機溶剤蒸気濃度の経時変化の推算. 第50回日本労働衛生工学会, 東京, 2010年11月17日
- ③ 二十八裕希, 石田尾 徹, 石松 維世, 笛田由紀子, 樋上 光雄, 保利 一: 蒸発に伴う多成分系混合有機溶剤蒸気濃度の経時変化. 第28回産業医科大学学会, 北九州, 2010年10月12日
- ④ 石田尾 徹, 石松 維世, 笛田由紀子, 保利 一: 作業環境における多成分系混合有機溶剤蒸気濃度の経時変化の推算. 第83回日本産業衛生学会, 福井, 2010年5月26日
- ⑤ 河内 麻美, 石田尾 徹, 石松 維世, 笛田由紀子, 保利 一: 気液平衡論と蒸発速度論に基づく混合有機溶剤気中濃度の推算. 第49回日本労働衛生工学会, 金沢, 2009年11月20日
- ⑥ 河内 麻美, 石田尾 徹, 石松 維世, 笛田由紀子, 保利 一: 気液平衡論と蒸発速度論を考慮した混合有機溶剤気中濃度の推算法. 第27回産業医科大学学会, 北九州, 2009年10月20日
- ⑦ 保利 一, 石田尾 徹, 石松 維世, 笛田由紀子: 作業環境における混合有機溶剤蒸気濃度の経時変化の推算. 第82回日本産業衛生学会, 福岡, 2009年5月20日
- ⑧ 石田尾 徹, 石松 維世, 保利 一: 蒸発速度を考慮した混合有機溶剤気中濃度の推算. 第48回日本労働衛生工学会, 京都,

2008年11月12日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

保利 一 (HORI HAJIME)
産業医科大学・産業保健学部・教授
研究者番号: 70140902

(2) 研究分担者

石田尾 徹 (ISHIDAO TORU)
産業医科大学・産業保健学部・講師
研究者番号: 90212901