

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 9 日現在

機関番号：37116

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26860449

研究課題名(和文)分析業務中の有害物質曝露を防ぐための有機溶剤を使用しない脱着法の開発

研究課題名(英文)Development of a new desorption method of organic solvents from activated carbon for analysis of working environment measurement

研究代表者

樋上 光雄(Hinoue, Mitsuo)

産業医科大学・産業保健学部・助教

研究者番号：40588521

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：作業環境測定の実験室による分析における脱着法において、二硫化炭素を使用しない脱着法の構築を目的とし、脱着溶液に界面活性剤水溶液を用いて検討を行った。複数の界面活性剤およびビルダーについて、所定濃度の有機溶剤を直接添加した活性炭を用いて検討した結果、2種類の界面活性剤とクエン酸を用いた溶液においてイソプロピルアルコールでは90%以上の脱着率を得た。また、本検討法において、ヤシ殻活性炭では製造ロットにより脱着率の変動が大きいことや、脱着溶液のpHが低いほど脱着率が高くなる傾向があることが分かった。しかし、脱着率の低い有機溶剤が多いため、さらなる検討が必要であることが示された。

研究成果の概要(英文)：A new desorption method of organic solvent from activated carbon for working environment measurement was investigated. Plural surfactants and builders were examined as composition of the desorption solution. Predetermined concentration of an organic solvent was spiked into activated carbon particles and desorption efficiencies were investigated. For isopropyl alcohol, desorption efficiency was more than 90% when two kinds of surfactants and citric acid were used as a desorption solution. On the other hand, the desorption efficiency was different in each production lot of the coconut-shell-activated carbon, and the desorption efficiency tended to increase with decreasing pH of the desorption solution. More continuous investigation is necessary because desorption efficiencies were generally low for many organic solvents.

研究分野：作業環境測定

キーワード：脱着 界面活性剤 固体捕集法 作業環境測定 有機溶剤 活性炭

1. 研究開始当初の背景

作業環境測定における有機溶剤蒸気の測定方法である固体捕集法は、活性炭やシリカゲル等の吸着材を充填したガラス管にポンプ等で試料空気を通気することにより、吸着材に有機溶剤を捕集する方法である。そのため、分析時には対象物質である有機溶剤を吸着材から脱着する必要がある。その脱着法としては、溶媒脱着法と加熱脱着法があるが、加熱脱着法は高価な専用の装置を必要とするなどの理由のため、作業環境測定では一般的に溶媒脱着法が用いられている。

溶媒脱着法は、活性炭に吸着した有機化学物質を活性炭から脱着させるために、有機溶媒を加えて抽出し、その溶液をGCなどで分析する方法である。使用する吸着材により脱着溶媒は異なるが、活性炭には二硫化炭素が多く用いられている。二硫化炭素は多くの有機溶剤について活性炭からの脱着が良いなどの優れた利点がある。

一方で、二硫化炭素はヒトに対して強い有害性を有しており、過去のヒトでの曝露事例においては、慢性曝露により末梢神経障害などが報告されている。日本産業衛生学会の勧告する許容濃度は1 ppm、アメリカACGIHの勧告するTLV-TWAでも1 ppmとなっている。また、有機溶剤中毒予防規則で第1種有機溶剤に指定されており、管理濃度も1 ppmと低く定められている。

以上のように、二硫化炭素はヒトに対して有害性が非常に高いにもかかわらず、脱着溶媒としての優れた特性から、分析現場では日常的に使用され、その結果として分析作業者が二硫化炭素に曝露されていることが考えられる。そのため、有害な有機溶媒を使用せずに、捕集した物質を捕集材から抽出できる方法があれば分析者の健康管理上、極めて有用であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では有害性の高い二硫化炭素等に代わる新たな脱着溶液の検討を行うことを目的とした。その候補として、親水基と親油基の両方を持ち合わせる界面活性剤に着目した。界面活性剤は身近なところでは衣類用の洗剤などに使用されており、衣類から油汚れ等を水に溶かし出すことができる。この性質を応用することにより、活性炭から吸着した有機溶剤を効率よく脱着できないかと考えた。そこで、まず家庭用品で使用頻度の高い、アニオン界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウムとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを使用し、実際に活性炭に吸着した有機溶剤を脱着できるかを調べた。その後、一般的にアニオン界面活性剤よりも乳化力に優れているノニオン界面活性剤や、界面活性剤の洗浄効果等を向上させる助剤(ビルダー)を追加する検討を行った。これらの結果から、新たな脱着溶液としての界面活性剤溶液の適応の可能性を調べた。

3. 研究の方法

(1) 材料

活性炭として、ヤシ殻活性炭(柴田科学、チャコールチューブ)と石油ピッチを原料とする球状活性炭(ガステック、球状活性炭チューブ)を使用した。

界面活性剤はアニオン界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム(和光純薬、試薬一級、SDS)およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(東京化成工業、ソフト型、LAS)、ノニオン界面活性剤のTween20、Tween40、Tween60、Tween80、Tween85(いずれも東京化成工業)およびポリオキシエチレン(10)硬化ヒマシ油(和光純薬)を使用した。

界面活性剤の効果を向上する助剤(ビルダー)には炭酸ナトリウム(関東化学、試薬特級)、エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物(関東化学、試薬特級、EDTA)、クエン酸(関東化学、試薬特級)および酒石酸ナトリウムカリウム四水和物(関東化学、試薬特級、酒石酸)を使用した。

その他の試薬として、脱着溶液のpHを調整するためにリン酸(和光純薬、容量分析用)および水酸化ナトリウム(和光純薬、0.1M容量分析用)を用いた。

(2) 方法

脱着溶液は所定の濃度になるように界面活性剤やビルダーを測りとり、蒸留水(関東化学、HPLC用)に懸濁し、作製した。

活性炭への有機溶剤吸着は次のように行った。活性炭100 mgを10 mLヘッドスペース用スクリーバイアル瓶に入れた。これに、有機溶剤を蒸留水で希釈した溶液を10 µL添加し密栓した。その後、バイアル瓶を軽く振り、25℃に設定したクールインキュベーター(PCI-101, ASONE)に入れ、約24時間静置した。なお、添加した有機溶剤は、管理濃度の10分の1の濃度を含む空気を活性炭管に約1.5 L通気した時に捕集される量とした。脱着は、有機溶剤を添加した活性炭入りバイアル瓶に、界面活性剤溶液を所定量添加し密栓した後、蓋に溶液が付着しないよう軽く振った。その後、所定温度に設定したインキュベーターに入れ、所定時間静置し、脱着した。脱着率の算出は、脱着後のバイアル瓶を60℃に設定したインキュベーターに入れ約1時間静置後、ガスタイトシリンジでバイアル瓶の気相250 µLを量りとり、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC-17A, 島津製作所、GC)に注入し、分析対象物質のArea値を求めた。そのArea値から下記式(1)より脱着率を算出した。

脱着率(%) = (活性炭の入ったバイアル瓶のArea値/活性炭の入っていないバイアル瓶のArea値) × 100・・・(1)

4. 研究成果

(1) 脱着溶液に使用する界面活性剤濃度、脱着溶液の添加量、脱着温度および脱着時間

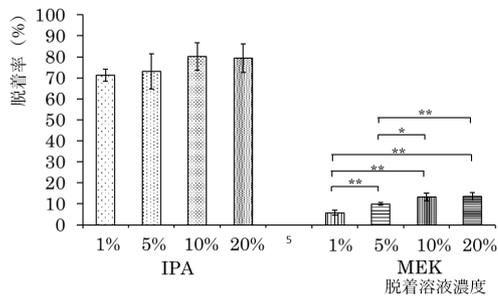


図1. 脱着溶液の濃度による脱着率 (**:p<0.01, *:p<0.05)

図1に、界面活性剤の濃度と脱着率を示す。結果より、イソプロピルアルコール (IPA) の脱着率は、1%で71%、5%で73%、10%で80%および20%で79%であり、界面活性剤濃度による脱着率の差は認められなかった。

一方、MEKでは1%で6%、5%で10%、10%で13%、および20%で14%であり、界面活性剤濃度が高くなるほど脱着率が高くなる傾向が認められたが、濃度10%と20%では脱着率に差は見られなかった。多重比較検定の結果では、10%と20%の脱着率以外は有意差 (p<0.05) が認められたが、濃度20%では脱着溶液の粘性が高く、定量的な操作が困難であった。そのため、脱着溶液の界面活性剤溶液の濃度は10% (8%LAS、2%SDS) とした。有機溶剤の活性炭からの脱着には界面活性剤の洗浄力と可溶化力が寄与していると考えられる。洗浄力は界面活性剤の臨界ミセル濃度 (cmc) までは上昇するが、cmcに達すると以降は濃度が上昇しても洗浄力は大きく変化しない。一方、可溶化力は cmc を超え始めたところから上昇する。ここで、cmc は界面活性剤分子がある特定の濃度以上になると分子が集合したミセル組織を形成する濃度を示す。脱着された有機溶剤は、一般的な洗浄時の油成分と同様にミセル中の疎水基集合部分に保持され溶液に可溶化すると考えられる。今回使用した2種類の界面活性剤それぞれの cmc は LAS で 1.2 mM、SDS で 8 mM であった。よって、今回使用した最も低い界面活性剤濃度である1%溶液 (LAS で 230 mM、SDS で 69 mM) でも臨界ミセル濃度を超過しており、このことから、MEKにおいて界面活性剤濃度上昇とともに脱着率が上昇したのは、洗浄力の上昇ではなく、可溶化力の上昇が寄与していると考えられる。

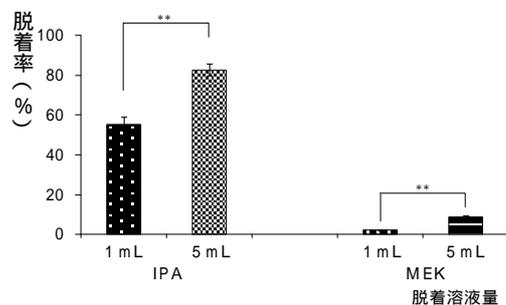


図2. 脱着溶液量の違いによる脱着率 (**:p<0.01, *:p<0.05)

図2に脱着時に添加する界面活性剤溶液量の違いによる脱着率を示した。IPAでは添加溶液量5 mLにおいて脱着率82%、1 mLでは55%であった。MEKでは5 mLにおいて9%、1 mLにおいて2%の脱着率であった。IPA、MEKともに脱着溶液量は5 mLの方が1 mLよりも高い脱着率を示した。

図3に脱着温度25および60における脱着率を示す。温度60の時の脱着率はIPAで75%、MEKで20%であった。一方、25ではIPAは44%、MEKは8%となり、脱着温度60の方が高い脱着率が示された。これは、界面活性剤の効果よりも温度による水の表面張力低下による影響と、温度による活性炭と脱着溶液間の吸着平衡が変化し、より溶液側に有機溶剤が可溶化したことが要因として考えられる。

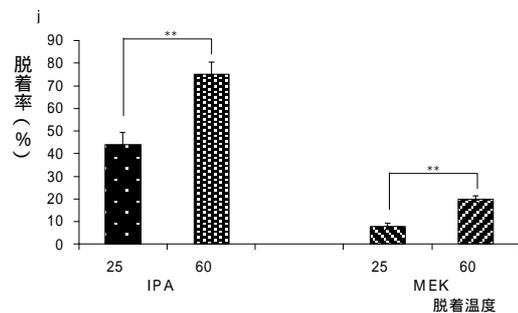


図3. 脱着温度の違いによる脱着率 (**:p<0.01, *:p<0.05)

図4にIPAについて脱着時間を変えて実験を行い、脱着率の経時変化を示した。各時間における脱着率は、1時間で24%、2時間で38%、3時間で48%、6時間で69%、24時間で87%、48時間で87%および72時間で90%であった。脱着率は脱着時間の経過とともに上昇したが、24時間以降はほぼ一定の値が示された。この結果より、界面活性剤溶液による活性炭からの有機溶剤の脱着には、24時間静置する必要があることが示された。2時間から24時間までの間に脱着率の向上が見ら

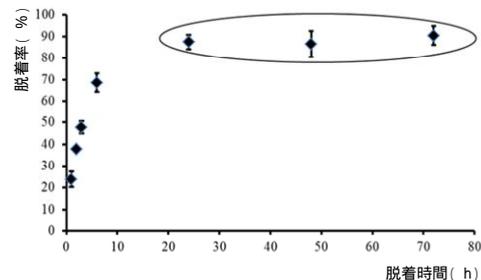


図4. 脱着時間の違いによる脱着率 (**:p<0.01, *:p<0.05)

れた理由は、界面活性剤が活性炭の細孔まで浸透するのに時間がかかるためではないかと考えられる。活性炭には孔径サイズが大きい順にマクロ孔、メソ孔及びミクロ孔が存在し、ヤシ殻活性炭は一般的にミクロ孔が多いとされている。ミクロ孔は孔径サイズが2 nm

よりも小さく、そのため、溶液が浸透するためある程度の時間を要すると考えられる。一方、一度溶液がミクロ孔まで浸透し、吸着された有機溶剤が脱着されると、実験結果の脱着時間 24、48 および 72 時間の結果のように脱着率に大きな変化はなくなると考えられる。

なお、これらの条件で 7 種類の有機溶剤の脱着率を求めた結果、各有機溶剤の脱着率はアセトンで 36%、IPA で 72%、MEK で 9%、酢酸エチルで 3%、ジクロロメタンで 32%、トルエンで 2% および *m*-キシレンで 3% であった。これらの結果から、さらに脱着率を向上させるための検討を行った。

(2) 脱着溶液へのノニオン界面活性剤添加の効果

脱着溶液にノニオン界面活性剤を添加することによるヤシ殻活性炭からの有機溶剤の脱着率を調べた。6 種類のノニオン界面活性剤のうち、Tween80 および Tween85 を用いた場合は、ブランクのピークの数が増加してしまい、試料のピークが確認できなかった。そこで、これらを除いた 4 種類のノニオン界面活性剤それぞれを脱着溶液 (8%LAS および 2%SDS) に添加した。添加する濃度は単剤の場合 2 重量%、4 種類添加する場合、それぞれを 0.5 重量%とした。これらの脱着溶液を用いて IPA と MEK の脱着率を求めた。IPA については 2 回行った。その結果、脱着溶液に Tween20 を添加した場合の IPA の脱着率は 71、88%、Tween40 では 61、68%、Tween60 では 67、82%、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油では 58、71%、および 4 種類添加では 73、80% であった。一方、ノニオン界面活性剤を添加していない場合の脱着率は 68、84% であった。また、MEK については、Tween20 で 25%、Tween40 で 23%、Tween60 で 15%、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油で 10%、4 種類のノニオン界面活性剤の混合で 16%、およびノニオン界面活性剤を添加していない脱着溶液において 22% であった。ノニオン界面活性剤を添加しても脱着率の向上はみられなかった。ノニオン界面活性剤を添加した目的は、脱着溶液の有機溶剤を保持するための乳化力を向上させることであった。そのため、現状で脱着率が低いのは、乳化力の問題ではなく活性炭から有機溶剤を剥がすための洗浄力が低いことが考えられる。また、IPA の 2 回の実験において、脱着率の変動が大きいことがわかった。ヤシ殻活性炭は原料としてヤシ殻を使用しており、含有されている金属塩の量の違いが大きいことが考えられ、LAS はカルシウムイオン等の影響を受け、洗浄力が低下することがある。そのため、金属塩含有量の少ない活性炭を使用する、または脱着溶液にキレート剤を添加して、その影響を少なくする等の対策が考えられる。そこで、ヤシ殻活性炭と比較して金属塩などの不純物の少ない、石油ピッチを原料とする球状活性炭の使用する

こととした。また、脱着溶液についても、金属イオンのキレート効果を有するビルダーを添加することとした。

(3) 脱着率への活性炭の影響

図 5 に MEK を用いて、ヤシ殻活性炭と球状活性炭の製造ロットによる脱着率を示した。

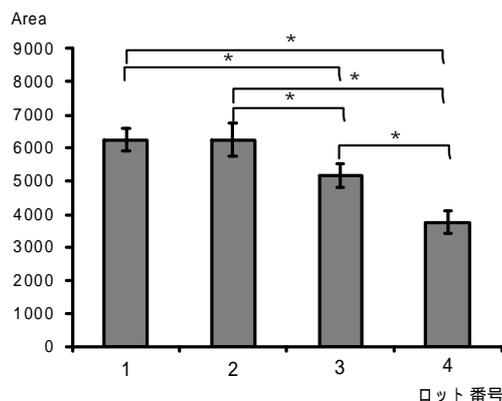


図5. 製造ロットの違いによる脱着率 (*: $p < 0.05$)

図より、ヤシ殻活性炭では 4 つの異なる製造ロットごとの脱着率は 87%、86%、71% および 52% と変動が大きく、検定の結果からも製造ロットの脱着率に有意差 ($p < 0.05$) が認められた。一方、球状活性炭では 4 つの製造ロットの脱着率は 67%、66%、64% および 64% と変動は小さく、また有意差も認められなかった。この原因については、(2) にも示したように、活性炭の原料に関係があると考えられる。ヤシ殻活性炭と比較して金属塩などの不純物が少なく、界面活性剤の効果に大きな影響を与えなかったため、製造ロットによる脱着率の差が小さかったと考えられる。

(4) 脱着溶液へのビルダー添加の効果

この実験から以降の実験は球状活性炭を用い、ビルダーとして EDTA、酒石酸、クエン酸および炭酸ナトリウムを使用することとした。なお、炭酸ナトリウムはキレート効果を有していないが、一般的に使用されるアルカリ剤であるため、比較対象のために使用した。脱着溶液 (8%LAS および 2%SDS) に単一のビルダーを 0.1M 添加した溶液とアセトンを用いて脱着率を求めた。その結果、EDTA で 47%、酒石酸で 18%、クエン酸で 89%、炭酸ナトリウムで 17%、および添加なし 34% であった。この結果より、クエン酸を添加することにより脱着率を向上させることができた。クエン酸の効果については、主に金属キレート作用によるものと考えられる。他のビルダーである EDTA や酒石酸についても、クエン酸と同様のキレート効果があるが、この 3 種類の脱着率では大きな差がみられた。また、酒石酸と炭酸ナトリウムを添加した溶液による脱着率はビルダーを添加していない溶液の脱着率よりも低かった。そこで、それぞれの脱着溶液の pH を測定した。その結果、EDTA は 4.6、酒石酸は 7.1、クエン酸は 2.5、炭酸

ナトリウムは 10.9、および添加なしは 6.9 であり、添加なしよりも酒石酸と炭酸ナトリウムは pH が高くなり、そのことが脱着率と関係しているのではないかと考えた。

クエン酸の濃度について IPA、MEK、およびアセトンを用いて調べた脱着率を表 1 に示す。表より、0.1M において脱着率が高くなる傾向がみられた。

表 1 クエン酸の濃度による各有機溶剤の脱着率

有機溶剤	濃度(mol/L)	脱着率
IPA	0.01	113
	0.1	130
	1	113
MEK	0.01	37
	0.1	57
	1	34
アセトン	0.01	77
	0.1	84
	1	88

(5) 脱着率への脱着溶液の pH の影響

添加したビルダーは異なるが、脱着溶液の pH と脱着率の関係を図 6 に示す。図より、pH

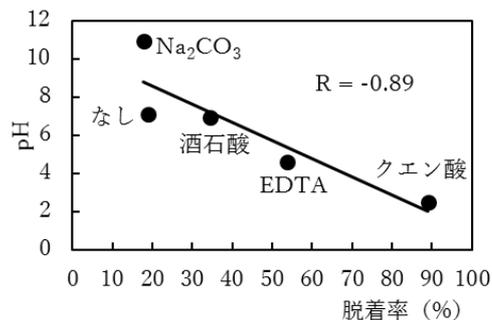


図6 脱着溶液のpHと脱着率

が低いほど、脱着率が向上することが考えられた。そこで、ビルダーを添加していない脱着溶液 (8%LAS および 2%SDS) をリン酸と水酸化ナトリウムを用いて pH を 2、4、8 に調整し、IPA と MEK を用いて求めた脱着率を表 2 に示した。表より IPA では pH2 で 91%、

表 2 pH による IPA および MEK の脱着率

有機溶剤	pH	脱着率(%)
MEK	2	27
	4	7.1
	8	3.9
IPA	2	91
	4	82
	8	82

pH4 で 82%、および pH8 で 82%であった。また、MEK では、pH2 で 27%、pH4 で 7.1%、および pH8 で 3.9%であり、2 種の有機溶剤ともに脱着溶液の pH が低いほど脱着率は高かった。これは、脱着溶液の pH が低く酸性になることにより、活性炭の表面構造の変化により吸脱着特性が変化し、脱着率が向上したことが考えられる。この理由としては、特にマイクロ孔の崩壊によるマクロ孔化による吸着面積の低下だと考えられる。この結果から、ビルダーに EDTA を添加した脱着溶液の pH を低くすると、クエン酸を添加した脱着溶液と同等の脱着率が得られるかを調べた。pH 調整において、EDTA を添加した脱着溶液の pH は 3.4 以下に下がらなかったため、pH3.4 の脱着溶液を用いて脱着率を調べた。有機溶剤には MEK と IPA を使い、その結果を表 3 に示した。表より、EDTA を添加した脱着溶液で

表 3 ビルダー添加による IPA および MEK の脱着率

有機溶剤	ビルダー	脱着溶液 pH	脱着率 (%)
MEK	EDTA	4.9	11
	クエン酸	2.2	45
	リン酸	1.8	26
	EDTA・リン酸	3.4	17
	なし	6.8	8.9
IPA	EDTA	4.5	62
	クエン酸	2.3	87
	リン酸	1.8	74
	EDTA・リン酸	3.4	77
	なし	6.8	78

も pH を低くすることにより、脱着率は高くなった。しかし、クエン酸を添加した場合の脱着率までは向上せず、今回の結果から添加するビルダーはクエン酸が最も脱着率向上に効果があることがわかった。

(6) ビルダーを添加した脱着溶液を使用した場合の脱着率の経時変化

MEK を使い、脱着時間による脱着率の変化を調べた。その結果を表 4 に示した。表よりビルダーに EDTA を用いた場合は、脱着時間

表 4 ビルダーと脱着時間による MEK の脱着率

ビルダー	脱着時間 (h)	脱着率 ± 標準偏差 (%)
EDTA	24	11.6 ± 2.8
	48	24.7 ± 4.6
	72	45.6 ± 9.3
	144	58.4 ± 8.2
クエン酸	24	49.1 ± 4.5
	48	60.1 ± 5.5
	72	58.1 ± 11.5
	144	47.2 ± 14.0

を長くするほど脱着率が向上する傾向が見

られた。一方、クエン酸を用いた場合は脱着率は 48 時間で最も高くなった。また、表より、脱着時間を長くすると脱着率の標準偏差が大きくなる傾向が見られた。この原因としては、クエン酸は pH が低いため、時間経過とともに活性炭の表面構造が変化し、吸着平衡に変化が起こった可能性があると考えられる。

(7) まとめ

本研究で検討した界面活性剤を用いた脱着法において、イソプロピルアルコールでは脱着率 90%以上を示した。また、ヤシ殻活性炭では製造ロットにより脱着率の変動が大きく、本法では石油ピッチ由来の球状活性炭を用いた方がよいことが分かった。さらに、脱着溶液の pH が低いほど脱着率が高くなる傾向があることが分かった。これらの結果から、本検討法は課題を残すものの、新たな脱着法としての可能性を示すことができたと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Mitsuo Hinoue, Sumiyo Ishimatsu, Yukiko Fueta and Hajime Hori. A new desorption method for removing organic solvents from activated carbon using surfactant. Journal of Occupational Health, 59:2017, 194-200 査読あり

〔学会発表〕(計 5 件)

樋上光雄, 石松維世, 笛田由紀子, 保利一. 界面活性剤を使用した活性炭からの有機溶剤の脱着におけるビルダーと pH の影響. 第 90 回産業衛生学会, 東京ビックサイト(東京都・江東区), 2017 年 5 月 12 日

樋上光雄, 柳田麻衣, 保利一. 界面活性剤による活性炭からの有機溶剤脱着における EDTA 添加の影響. 第 34 回, 産業医科大学学会, 産業医科大学(福岡県・北九州市), 2016 年 10 月 3 日

柳田麻衣, 樋上光雄, 石松維世, 笛田由紀子, 山本忍, 保利一. 球状活性炭からの界面活性剤を用いた有機溶剤の脱着率. 第 34 回, 産業医科大学学会, 産業医科大学(福岡県・北九州市), 2016 年 10 月 3 日

樋上光雄, 石松維世, 笛田由紀子, 保利一. 界面活性剤を使用した活性炭からの有機溶剤脱着法の基礎的研究. 第 88 回, 日本産業衛生学会, グランフロント大阪(大阪府・大阪市), 2015 年 5 月 16 日

樋上光雄, 石松維世, 笛田由紀子, 保利一. アニオンおよびノニオン界面活性剤を用いた活性炭からの有機溶剤脱着法の

基礎的研究. 第 33 回, 産業医科大学学会, 産業医科大学(福岡県・北九州市), 2015 年 10 月 3 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等
該当なし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋上 光雄 (HINOUE, Mitsuo)

産業医科大学・産業保健学部・助教

研究者番号: 40588521