

両性イオン型繊維状吸着材の有機酸に対する吸着特性評価

中澤 章^{1*}, 唐 寧², 井上 嘉則³, 上茶谷 若⁴, 加藤 敏文⁵, 齊藤 満⁵, 小原 健嗣⁶, 鳥羽 陽¹, 早川 和一²

¹金沢大学 医薬保健学総合研究域 薬学系

²金沢大学 環日本海海域環境研究センター

³中部大学 応用生物学部 食品栄養科学科

⁴金沢大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

⁵日本ファイルコン株式会社 アドセップ事業推進部

⁶日本ファイルコン株式会社 総合研究開発室

要 旨: 著者らが開発した繊維状吸着材(DAM不織布)は, 両性イオン型高分子であるジアルリルアミン-マレイン酸共重合体(diallylamine-maleic acid copolymer: DAM)を含有し, 繊維表面に水和層を形成する. 本研究では, 悪臭物質の一つである半揮発性有機酸(C1-C5)を対象に水溶液だけでなくガス状でもDAM不織布の吸着特性評価を行った. まず, 水溶液中のギ酸はDAM不織布の水和層へ溶解した後, DAMのイミノ基との静電相互作用で吸着することがわかった. 一方ガス状では, ギ酸, プロピオン酸, 酪酸, 吉草酸, イソ吉草酸について高い吸着能を有し, 吸着量は曝露時間に依存して増加する傾向があった. ガス状有機酸に対する吸着も水溶液と同様の機序で生じていると考えられるが, さらに酢酸を除く有機酸の吸着速度定数と空気/水分係数($\log K_{ow}$)が良好な相関性を有したことから, DAM不織布は大気中から不織布表面に形成される水和層へ移行性が高い親水性化合物に対するほど高い選択性をもつことが示された.

キーワード: 臭気物質, 吸着材, 有機酸, ジアルリルアミン-マレイン酸共重合体.

(2016年7月14日 受付, 2017年2月8日 受理)

はじめに

悪臭は, 人に対し不快感を与える原因となる臭気物質が大気中に放出されることで起こる. 公害のように大規模な悪臭問題は工場や事業所などの特定発生源に限られ, 最近では法的規制などにより収束しつつある[1]. 一方で, 生活臭, たばこ臭, 排泄物臭, 建材臭といった室内環境で発生する悪臭に対して注目が集まってきた[2-4]. この室内の悪臭物質の多くは, 有機酸類やアンモニア, アミン類, 硫化水素などの水溶性臭気物質である[5-7]. 近年は, 省エネルギー対策による建物の高気密化など従来は問題とならなかった極低濃度レベルの臭気に対する苦情が増えており, とりわけ

室内環境における臭気物質除去に関する要望は増加傾向にある[8].

最近, 著者らはジアルリルアミン-マレイン酸共重合体(diallylamine-maleic acid copolymer: DAM)とレーヨンを混合紡糸した繊維状吸着材(DAM繊維)を開発した[9, 10]. Fig. 1に示すように, DAMは両性イオン型官能基を有する構造で, これら官能基の周りには, 対イオンのカオトロピック性に依存した水和層が形成されていることが特徴である[11]. しかも, DAM繊維は臭気物質の中でもとりわけ水溶性が高く, かつイオン性の化合物に対して優れた吸着性能を示すことを報告している[12].

そこで, 著者らはDAM繊維をさらに低融点ポリエステルテレフタレートと混紡して加工したDAM不織

*対応著者: 中澤 章, 金沢大学 医薬保健学総合研究科 薬学系 〒920-1192 石川県金沢市角間町, Tel: 076-234-4458, Fax: 076-234-4456, E-mail: h.4869@stu.kanazawa-u.ac.jp

布を調製した。一般的に、不織布は粒子捕集性や通気性に優れるため、DAM不織布は室内大気中の水溶性臭気物質の除去フィルターとして有用性が高いことが期待される。本研究では、まずは悪臭物質となりうる水溶性でかつイオン性の半揮発性有機酸(C1-C5)を対象物質として、DAM不織布の詳細な吸着機構に関する知見を得て、各種水溶性およびガス状臭気物質の捕集選択性を見極めることを目的とした。

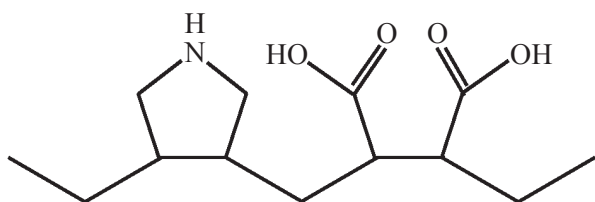


Fig. 1. Structural formula of diallylamine-maleic acid copolymer (DAM).

材料および方法

1. 水相実験

蓋つきガラス製フラスコに約200 mg/lのギ酸(和光純薬工業製, 試薬特級)水溶液を200 ml入れ, 2 gのDAM不織布(日本フィルコン製, DAM繊維67%, 低融点ポリエステルテレフタレート33%, 目付量30 g/m²)を入れて浸漬させた後に蓋を閉め, 40°Cに加熱したインキュベーターMIR-153(三洋電機, 大阪)内で, 小型振盪機SI-36(TAITEC, 埼玉)でゆるやかに振盪させた。振盪開始後0, 2, 6, 24時間が経過した時にフラスコ内の水溶液の上澄みを採取し, これをイオンクロマトグラフ761 Compact IC(メトローム, スイス)に注入してギ酸を分離定量した。分析条件は, カラム: Shodex IC SI-90 4E, 4.0 mm i.d. × 250 mm(昭和電工, 東京), カラム温度: 25°C, 移動相: 1.8 mM 炭酸ナトリウム / 1.7 mM 炭酸水素ナトリウム, 流速: 1.0 ml/minであった。比較対象としてDAMを含有しない不織布(Blank不織布: レーヨン70%, 低融点ポリエステルテレフタレート30%, 目付量30 g/m²)(日本フィルコン, 東京)を浸漬したものおよびいずれの不織布をも浸漬しないもののギ酸も分離定量した。

2. 気相実験

自作の拡散曝露実験装置の概要をFig. 2に示す。100 mlの蓋つきバイアル瓶(日電理科硝子製, SV-100)に有機酸を各々5 mlずつ入れ, その上部約100 mmにDAM

不織布(直径30 mm)を吊るして蓋を閉めた。インキュベーターMIR-153で周囲温度を20°Cに保ち, バイアル瓶中の有機酸を気化させた。バイアル瓶内に被検繊維を設置して放置時間を変化させ, 有機酸の吸着量推移を観察した。被検有機酸は, ギ酸, 酢酸, プロピオン酸, 酪酸, 吉草酸, イソ吉草酸(すべて試薬特級)(和光純薬, 大阪)を用いた。曝露後の試験繊維を100 mM水酸化ナトリウム水溶液で洗浄して有機酸を抽出し, その一部をイオンクロマトグラフ761 Compact ICに注入して有機酸を定量した。分析条件は, 1.と同様である。

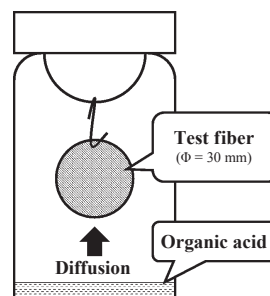


Fig. 2. Schematic of the experimental system for diffusion exposure of gas phase organic acids.

結 果

1. 水相実験

DAM不織布浸漬後の経過時間とギ酸の相対濃度比の推移を調べた結果をFig. 3に示す。相対濃度比は各時間の濃度を初期濃度で除して求めた。DAM不織布を浸漬したギ酸水溶液では, 24時間後の濃度相対比がブランク不織布やコントロールと比べて低く, 時間経過とともに減少する傾向があった。

2. 気相実験

拡散曝露実験装置にDAM不織布を設置後の放置時間と有機酸の吸着量をFig. 4に示す。今回の試験に用いた有機酸のうち酢酸を除く他の有機酸では, 曝露時間に応じて吸着量が増加し続ける傾向が観察された。なお, DAM不織布に対する吸着量が比較的多かった酪酸でも, ブランク不織布による吸着量はその7%と小さかった。24時間までの各有機酸の吸着速度を飽和蒸気圧[13]で除して得られる値(吸着速度定数)と空気/水分係数(log K_{aw})[13](Table 1)との相関をFig. 5に示す。酢酸を除く有機酸において, 吸着速度を飽和蒸気圧で除して得られる値とlog K_{aw} との間には良好な相関性が観察された。

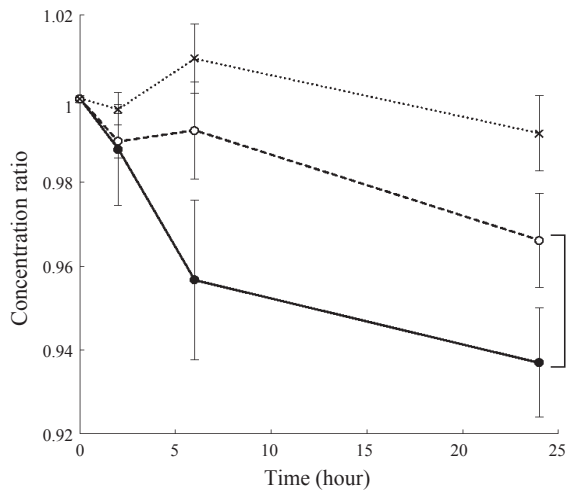


Fig. 3. Variations of formic acid concentration ratios of three different materials in aqueous phases (n=3). *: $P < 0.05$ (24 hour DAM vs 24 hour Blank), Values are mean \pm SD, \bullet : DAM, \circ : Blank, \times : Control, DAM: diallylamine-maleic acid copolymer.

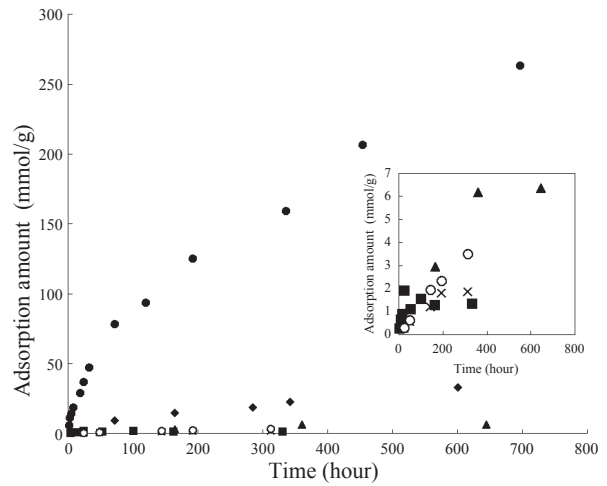


Fig. 4. Variations of gas phase organic acids adsorption of DAM material. The small graph shows the enlarged view of the variations of adsorption of acetic, butyric, valeric, and isovaleric acids. DAM: diallylamine-maleic acid copolymer, \bullet : formic acid, \blacksquare : acetic acid, \blacklozenge : propionic acid, \blacktriangle : butyric acid, \times : valeric acid, \circ : isovaleric acid.

Table 1. Measurements and physical properties of gas phase organic acids of DAM material

Organic acids	Adsorption rate (mmol/g·hour)	Saturated vapor pressure*(mmHg)	Adsorption rate constant (mmol / g·hour·mmHg)	$\log K_{aw}$ *
Formic acid	1.540	35.90	0.043	-5.17
Acetic acid	0.100	17.20	0.006	-5.39
Propionic acid	0.124	6.04	0.021	-4.74
Butyric acid	0.037	2.11	0.017	-4.66
Valeric acid	0.012	0.72	0.017	-4.72
Isovaleric acid	0.014	1.14	0.012	-4.47

DAM: Diallylamine-maleic acid copolymer, K_{aw} : air / water partition coefficient, *These data were calculated by the Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11 [13].

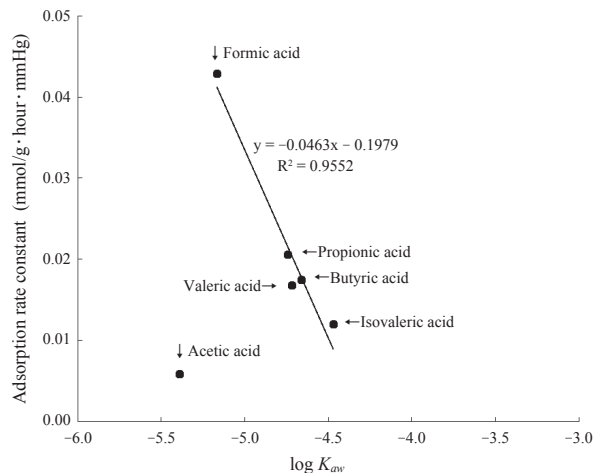


Fig. 5. Relation between adsorption rate constant and $\log K_{aw}$ of gas phase organic acids of DAM material. DAM: diallylamine-maleic acid copolymer, K_{aw} : air / water partition coefficient.

考 察

水相実験は、水溶液中でギ酸がDAM不織布に吸着し、残存濃度が減少する経時変化を定量的に測定した。結果、水相中ギ酸の相対濃度比が減少しており、これはギ酸分子がDAM不織布表面に吸着したため水溶液中のギ酸濃度が低下したと考えた。DAMは環状イミノ基を持つジアリルアミンとマレイン酸の交互共重合体であり (Fig. 1), DAM繊維の元素分析による窒素含有量から、本試験で使用した2 gのDAM不織布が有するイミノ基の量は約440 μmol と計算された[14]。振盪開始24時間後におけるDAM不織布およびBlank不織布を浸漬させた溶液のギ酸濃度の差から、DAM不織布に結合したギ酸の量は22.4 μmol と計算された。さらに、ジアリルアミンの解離定数 pK_a は9.29であり[15], ギ酸水溶液中では正電荷を有している。これらの結果か

ら, ギ酸分子はDAM中のイミノ基部位にイオン交換反応によって吸着されたと推定される。また, 6時間後にコントロールの相対濃度比が増加したが, 初期濃度との間で有意差は認められなかった($P \geq 0.05$)。

気相実験では, まず拡散曝露実験装置によりガス状とした各種有機酸に対するDAM不織布の吸着量推移の比較から, 有機酸に対するDAM不織布の選択性を調べた。拡散曝露実験装置の密閉容器内の気相中有機酸濃度は, 20°Cにおける有機酸の飽和蒸気圧に比例すると考えられる。さらに, 24時間までのDAM不織布の有機酸を吸着する機構を主に擬一次反応と仮定すると, この時の吸着速度を飽和蒸気圧で除して求めたFig. 5の各有機酸の縦軸の値は速度定数とみなすことができる。したがって, 有機酸の吸着速度定数と $\log K_{aw}$ との相関性の有無を評価できる。結果として, 酢酸を除く有機酸において速度定数と $\log K_{aw}$ が良好な相関性(直線関係)を示したことから, DAM不織布の大気中物質に対する選択性は $\log K_{aw}$ の小さい有機酸ほど大きいことが明らかとなり, DAM不織布の大気中の親水性化合物に対する吸着機構の第一段階として, 親水性化合物(有機酸)のDAM不織布表面水和層の溶解が起きていることを示唆している。一方, 酢酸は小さい $\log K_{aw}$ にも関わらず他の有機酸と比べてかなり小さい速度定数となった(Fig. 5)要因として, $\log K_{aw}$ 以外の物性値, 例えば, 有機酸が水和層へ溶解した後の第二段階で起こるイオン化の指標となる酸解離定数なども選択性に影響を及ぼしている可能性を示唆している。さらに, DAM分離剤はpH4付近に等イオン点があり, pHが上昇すると, DAM分離剤の水和層量が増加する[16]。

以上より本研究の酢酸を吸着したDAM不織布では, その水和層pHが先述の等イオン点をわずかに上回り, 正荷電の減少と水量の低下の両方による影響を受けていることが考えられた。

ま と め

本研究では, ガス状悪臭物質に対する捕集フィルターの活用を想定したDAM不織布を調製し, 半揮発性有機酸(C1~C5)ギ酸, 酢酸, プロピオン酸, 酪酸, 吉草酸, イソ吉草酸を用いた気相と水相の実験から, その吸着機構と選択性を評価した。水相実験から, 水和層へ溶解した有機酸はDAMのイミノ基との静電相互作用によって不織布に吸着することがわかった。飽和蒸気圧下で有機酸を拡散曝露した気相実験は, どの有機酸にも曝露時間に依存して吸着量が増加した。また, 各有機酸の24時間までの吸着速度定数と $\log K_{aw}$ が良

好な相関性(直線関係)を有したことから, DAM不織布は大気中から水和層へ移行性が有機酸の親水性に依存すること, すなわち親水性が高い化合物に対するほど選択性をもつことがわかった。しかし, 酢酸は他の有機酸と比べて選択性が低く, 吸着速度定数と $\log K_{aw}$ との回帰線から大きく外れ, DAM不織布の水和層に溶解した後に起こるイオン化の影響も示唆された。臭気物質の除去材は対象化合物の種類だけでなく, 捕集容量や捕集速度により適する用途が異なる。

以上より悪臭物質の一つである半揮発性有機酸(C1~C5)を比較的ゆっくり吸着する特性を有するDAM不織布は, 水洗いが可能なこと[12]も考えあわせると, カーテンなどの静置型製品への活用が期待できる。

謝 辞

本研究の一部は, 日本学術振興会科学研究費補助金(No.21256001)および独立法人科学技術振興機構 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP) 検索タイプ(No. AS231Z03881D)によって行われた。

利 益 相 反

本研究に関わる利益相反に相当する事項はない。

引 用 文 献

1. 今宮成宣(2005): 環境法規制の現状とその動向. 紙パ技協誌 59: 1620-1630
2. 金 鐘訓, 加藤信介, 成 旻起, 高橋祐樹(2012): 建材臭における知覚臭気強度, 臭気強度, 臭気濃度との相関関係 - 室内知覚空気質の向上に向けた建材臭評価方法の検討に関する研究 その1 - . 日本建築学会環境系論文集 77: 71-79
3. 二科妃里, 杉山紀幸, 鈴木昭人, 成田泰章, 野崎淳夫(2012): トイレ空間における臭気物質汚染に関する研究(その1) 便器からのアンモニア発生法について. 室内環境 15: 15-25
4. 野口美由貴, 水越厚史, 前田康博, 佐伯寅彦, 湯 懐 鵬, 柳沢幸雄(2012): 湿式法を用いた空気清浄装置のたばこ煙および臭気除去性能評価(第1報). 室内環境 15: 125-134
5. 川崎通昭, 堀内哲嗣郎(2005): 嗅覚とにおい物質. 改訂版. におい・かおり環境協会, 東京 pp 122-123
6. 大迫政浩(1999): 室内居住環境における防脱臭法適用上の留意点. 臭気の研究 30: 91-94

7. 環境科学フォーラム編(2002): 室内空気汚染のおはなし. 日本規格協会, 東京 pp 94-113
 8. 増田淳二(2006): 悪臭公害とにおい環境. 生活衛生 50: 307-312
 9. 井上嘉則, 齊藤 満, 梁井英之, 上茶谷若(2014): キレート性高分子化合物含有金属吸着材. 日本特許 5590594号. (2014.08.08)
 10. 井上嘉則, 齊藤 満, 梁井英之, 上茶谷若(2011): 繊維状金属吸着材とその製造方法. 日本特許公報. 特開 2011-056349
 11. Kamichatani W, Inoue Y, Saito M, Kobayashi Y & Yamamoto A (2011): Counter-ionic effect on the separation of water-soluble compounds applying a hydrophilic stationary phase bonded with a zwitter-ionic polymer. *Anal Sci* 27: 885-888
 12. 上茶谷若, 齊藤 満, 井上嘉則, 加藤敏文, 塚本友康, 多田隼也, 亀田貴之, 早川和一(2011): 両性イオン型高分子を混合紡糸した新規繊維状吸着材による臭気物質の吸着・除去. におい・かおり環境学会誌 42: 371-376
 13. U.S. EPA (Environmental Protection Agency)(2012): Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA. <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface>
 14. Kagaya S, Miyazaki H, Inoue Y, Kato T, Yanai H, Kamichatani W, Kajiwara T, Saito M & Tohda K (2012): Chelating fibers prepared with a wet spinning technique using a mixture of a viscose solution and a polymer ligand for the separation of metal ions in an aqueous solution. *J Hazard Mater* 203-204: 370-373
 15. U.S. National Library of Medicine National Institutes of Health, Health & Human Services: "ChemIDplus". National Library of Medicine, Maryland. <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/name/diallylamine> [accessed January 5, 2016]
 16. Kamichatani W, Inoue Y & Yamamoto A (2012): Control of the electrostatic effect on DAM-adsorbent for the water-soluble compounds by HPLC. *Anal Sci* 28: 1109-1111
-

Evaluation of Adsorption Characteristics of a Fibrous Adsorbent Containing Zwitter-Ionic Functional Group, Targeting Organic Acids

Akira NAKAZAWA¹, Ning TANG², Yoshinori INOUE³, Waka KAMICHATANI⁴, Toshifumi KATOH⁵, Mitsuru SAITO⁵, Kenji OBARA⁶, Akira TORIBA¹ and Kazuichi HAYAKAWA²

¹ *Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192, Japan*

² *Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192, Japan*

³ *College of Bioscience and Biotechnology, Chubu University, Kasugai-shi, Aichi 487-8501, Japan*

⁴ *Venture Business Laboratory, Kanazawa University, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192, Japan*

⁵ *AdSep Business Promotion Dep., Nippon Filcon Co., Ltd., Inagi-shi Tokyo 206-8577, Japan*

⁶ *Research & Development Center, Nippon Filcon Co., Ltd., Inagi-shi Tokyo 206-8577, Japan*

Abstract : Diallylamine-maleic acid copolymer (DAM)-nonwoven fabric (DAM-f), a fibrous adsorbent, contains DAM with zwitter-ionic functional groups and forms a hydration layer on the surface. The aim of this report was to evaluate the adsorption selectivity of DAM-f to semi-volatile organic acid (C1-C5). In the aqueous phase, formic acid dissolved in the hydration layer bound to the imino group of DAM-f due to anion exchange interaction. In the gas phase, the adsorption amounts of organic acids increased with the exposure time. Moreover, the adsorption rate constants correlated with the air/water partition coefficients ($\log K_{aw}$) for formic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid and isovaleric acid, except for acetic acid. These results indicate that DAM-f is highly selective to hydrophilic compounds which easily move from the air to the hydration layer of DAM-f.

Key words: odor substance, adsorbent, organic acids, diallylamine-maleic acid copolymer.