多孔性吸着剤（活性炭，ゼオライト，ケイ酸塩） に対する二硫化メチルの吸着

Adsorption of Methyl Disulfide on Porous Adsorbents
(Activated Carbon, Zeolite and Silicate)

徳島大学医学部公衆衛生学教室

三 好 保・棚 田 成 紀・坊 木 佳 人

Tamotsu Miyoshi, Seiki Tanada and Keito Boki

Department of Public Health, School of Medicine, Tokushima University, Tokushima

The static adsorption of methyl disulfide on twenty kinds of adsorbents was investigated by a gravimetric method in order to obtain some fundamental information on deodorization of methyl disulfide gas. The adsorption of activated carbon No. 4 with the highest adsorptive capacity was expressed by Dubinin-Astakhov's equation ($n=2$). It may be concluded that the amount of methyl disulfide adsorbed and the rate of adsorption depend mainly on micropore volume ($r<15\text{\AA}$) rather than on other properties such as pH, pKa, basic amount, and surface area. Regarding good application of Dubinin-Astakhov's equation to adsorption isotherm on activated carbon No. 4, its heat of adsorption ($14\sim 21\text{ kcal/mol}$), and its amount chemisorbed ($4\sim 5\%$), it seemed likely that methyl disulfide was held by physical adsorption in its micropores.

I. 緒 言

昭和51年9月9日に二硫化メチル，アセトアルデヒド，スチレンの3物質が悪臭防止法による悪臭物質として従来の5物質のほかに追加指定され，昭和51年10月1日から施行する旨が決定された¹⁾。二硫化メチルはキャベツの料理臭を有し，規制基準は0.009～0.1 ppmの範囲内とされている²⁾。二硫化メチルの主要発生源は石油精製工場，クラフトパルプ製紙工場などであり，この臭気による身体的ならびに日常生活への影響は，不快感，食欲不振，呼吸器症状などと報じられている³⁾。

悪臭の問題は公害苦情の最も多いものの一つであり，脱臭方法^{4,5)}として希釈法，通風換気法，吸着法，吸収法，湿式洗浄法，燃焼法，マスキング法，触媒酸化法などが行われている。わが国では悪臭防止法（1971年）が制定されて6年目を迎えたが，防止対策技術も歴史的に浅く，しかも防止対策は経済的に企業利益に相反することから，今後の技術開発に期して待つべきものがある。著者らはすぐれた二硫化メチル吸着除去剤を見出し，さらにまた二硫化メチルの吸着除去に関する基礎的な知見を得る目的で，活性炭，ゼオライト，ケイ酸塩を用い

静的な吸着実験を試みた。これまでの吸着法では，低分子量のガス，とくに分子直径約 $15\text{\AA}$ 以下のガス（たとえば，亜硫酸ガス，アンモニア，硫化水素など）の除去には表面積の大きい活性炭が適用されており，表面積の値が吸着能力の一指標と考えられている⁶⁾。本研究では，吸着剤表面の化学的な諸特性と細孔構造に関するデータから，吸着剤の二硫化メチル吸着量と吸着速度を支配する因子について詳細に検討し，二硫化メチル吸着剤の選定の指標として，一定細孔半径の細孔容積がこれまでの表面積よりもより適していることが判明したのでこのことについて以下報告する。

II. 実験方法

1. 吸着剤

活性炭吸着剤，ゼオライト吸着剤はいずれも市販品である。12種活性炭のうち，No. 1（4～8メッシュ）はW社製，No. 2（7～9メッシュ），No. 5，No. 6，No. 7（4～7メッシュ）はT社製，No. 3（4～7メッシュ）はS社製，No. 4（4～7メッシュ）はB社製，No. 8（4～7メッシュ）はN社製，No. 9（4～10メッシュ），No. 10（8～20メッシュ），No. 11，No. 12（12～30メッシュ）はP社製

である。ゼオライト No. 13 (1~8メッシュ)，No. 17 (1~16メッシュ) はN社製，No. 18 (4~8メッシュ) はT社製である。ケイ酸塩5種類のうち，No. 14は酸性白土，No. 15は活性白土であり，いずれもW社製の100~200メッシュのものである。No. 19 (8~20メッシュ) はW社製のシリカゲルである。No. 16，No. 20は自製のケイ酸マグネシウム (100~200メッシュ) でそれぞれの SiO_2/MgO モル比は1.62，2.28であった。

2. 測定方法

1) 静止吸着法による二硫化メチル吸着量の測定

各種吸着剤に対する二硫化メチル吸着量は既報⁶⁾に準じて求めた。二硫化メチルガスは液体の二硫化メチル (純度95%) を数回真空蒸留により精製して使用した。

2) 吸着速度の測定

二硫化メチルの吸着速度の測定は17,000~18,000 ppmの初濃度，吸着温度30℃の条件下で吸着平衡に達するまでの時間と吸着量の変化を追跡することによって行った。使用した吸着剤は100 mgである。吸着速度の指標としてはDrydenら⁷⁾の対平衡値を採用した。

3) 吸着剤のpH，pKa，塩基量の測定

活性炭のpHと塩基量は浦野ら⁸⁾の方法で測定した。ゼオライトとケイ酸塩のpKaと塩基量は田部⁹⁾の方法で求めた。

4) 吸着剤の表面積の測定

吸着剤の表面積は既報¹⁰⁾により，-196℃におけるアルゴンガス吸着量から求めた。

5) 吸着剤の細孔分布の測定

細孔分布の測定はDollimore-Heal法¹¹⁾で求めた。

6) 吸着剤の走査電子顕微鏡観察

日立HSM-2B型を用い，加速電圧25 kV，ワーキングディスタンス10 mm，試料台傾斜角20度の条件下で，撮影倍率はすべて5,000倍である。観察試料の作成には両面テープを使

用し，この両面テープの片面に吸着剤 (100~200メッシュ) をごくわずかに固定し，蒸着装置内でさきにカーボン蒸着を行い，つづいて金蒸着を行った。また試料台 (金属製) と両面テープとの境目に銀ペーストを塗った。

III. 結果と考察

1. 20種吸着剤に対する二硫化メチル吸着量

Fig. 1 Adsorption isotherms of methyl disulfide on several adsorbents at 30°C

Fig. 2 Adsorption isotherms of methyl disulfide on several adsorbents at 30°C

Fig. 1, Fig. 2 は20種吸着剤に対する二硫化メチルの吸着等温線を表わしている。吸着温度は30℃であり、縦軸は吸着量、横軸は二硫化メチルの平衡濃度を表わしている。No. 1~No. 12 は活性炭であるが、平衡濃度40,000 ppmにおける吸着量に注目すると、500 mg/g 以上のもの (No. 2, No. 4) と約300~400 mg/g のもの (No. 1, No. 3, No. 5, No. 6, No. 10, No. 11, No. 12) と250 mg/g 以下のもの (No. 7, No. 8, No. 9) とに分けられる。No. 4 は20種吸着剤のなかでも吸着量の最も多いものである。従来、脱臭用の吸着剤として活性炭が望ましいと言われているが、Fig. 1, Fig. 2 のように活性炭の種類によって吸着量が著しく異なるため、できるだけ効果的に除去するには、その物質に適した活性炭を選定することが必要である。ゼオライト (No. 13, No. 17, No. 18) の吸着量は約100~200 mg/g である。ケイ酸塩ではNo. 19 のシリカゲルを除いて約120 mg/g 以下である。20種吸着剤の吸着等温線の共通点は二硫化メチルの平衡濃度の増加に伴い吸着量が増大し、次第に飽和吸着量に近づくことである。したがって、いずれの吸着剤も飽和吸着量に到達する以前に適当な再生処理を施せば反復使用の点からは有利である。以上、吸着量だけに注目するとNo. 4 が最も多く、二硫化メチル吸着剤として最適であることがわかった。

2. 若干の活性炭とシリカゲルに対する二硫化メチル

の吸着等温線の Dubinin-Astakhov 式¹²⁾への適用

吸着剤に対する二硫化メチルの吸着現象のメカニズムを明らかにするため、吸着量の多い活性炭 No. 2, No. 4 と吸着等温線 (Fig. 1, Fig. 2) の型が No. 2, No. 4 と若干異なるシリカゲル No. 19 (約15,000 ppm 以下の平衡濃度において、No. 19 は平衡濃度の増大に伴い吸着量が徐々に増大し、曲線の勾配がよりゆるやかである点が No. 2, No. 4 と異なる。) について Dubinin-Astakhov 式¹²⁾を適用してみた。吸着は吸着剤の表面でおこるが、吸着剤の表面には種々の大きさの細孔が分布しており、Dubinin¹³⁾によれば、活性炭表面にミクロ孔 (細孔半径, $r < 15 \text{ \AA}$) と遷移孔 ($15 \text{ \AA} < r < 1,000 \text{ \AA}$) とマクロ孔 ($1,000 \text{ \AA} < r$) とが存在しているという。これまでに吸着剤への吸着現象を説明するための吸着式については Langmuir 型吸着 (単分子層吸着: 吸着分子が吸着剤表面に一層に並んで吸着する) と B.E.T. 型吸着 (Brunauer-Emmett-Teller 型多分子層吸着: 吸着分子が吸着剤表面に多分子層に吸着する) が用いられてきた¹⁴⁾。これらの概念は遷移孔とマクロ孔とが支配的であるような吸着剤の平面上への吸着を説明するには適切であるが、微

細な細孔、すなわちミクロ孔からなる吸着剤への吸着を説明するには不十分である。Dubinin¹³⁾ は細孔半径が15~16 Åより小さい細孔での吸着は平面上での積層的吸着というよりは細孔内への充てんによって行われ、ミクロ孔が吸着分子で満たされた時に飽和吸着量に達すると考え、ミクロ孔からなる吸着剤への吸着に適した Polanyi のポテンシャル理論にもとづく次式を提案した。

$$W = W_0 \exp[-(\kappa_0 A^2)] \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$A = RT \ln(p_s/p) \quad \dots\dots\dots(2)$$

さらに Dubinin と Astakhov¹²⁾ は(1)式を一般化した次式を考え出した。

$$\theta = \exp[-(A/E)^n] \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\theta = W/W_0 \quad \dots\dots\dots(4)$$

W は吸着温度の液体に換算した吸着空間容積 (cc/g) で、本実験の場合には吸着量 (mg/g) に0.000939 を乗じた値である。 W_0 は吸着空間の極限容積 (cc/g) で吸着剤のミクロ孔容積に相当する。 A は $T^\circ\text{K}$ の吸着ガスを同温度で液化し、その1モルを吸着させるに要する可逆仕事であって、自由エネルギーの減少量 (cal/mol) をあらわす。 p_s は $T^\circ\text{K}$ の二硫化メチルの飽和蒸気圧、 p は種々の測定時の平衡圧である。 κ_0 は定数、 R は気体定数 (1.987 cal/deg·mol) である。さらに E は吸着の特性エネルギーであり、 $W/W_0 = 1/e = 1/2.718 = 0.368$ なる特性点における A の値に等しい。

Fig. 3は二硫化メチル吸着量の多い活性炭No. 2, No. 4 について(1)式を適用して $\log W$ と A^2 とをプロットしたものである。No. 2, No. 4 の $\log W$ と A^2 とのプロットはほぼ直線上にのり、(1)式があてはまる。(3)式によれば、 n の値は2となる。活性炭の吸着ではミクロ孔への吸着

Fig. 3 Application of Dubinin-Astakhov's equation to adsorption isotherms of methyl disulfide on activated carbons No. 2 and No. 4

Fig. 4 Application of Dubinin-Astakhov's equation to adsorption isotherms of methyl disulfide on silica gel No. 19

が吸着能を決定されているが^{15,16)}、これらの活性炭に対する二硫化メチルの吸着には(1)のDubinin式¹²⁾がよく適合し、ミクロ孔への吸着が支配的であることが確認された。Fig. 4 はシリカゲルに対する二硫化メチルの吸着に関して $\log W$ と A との関係をプロットしたものである。 $\log W$ と A のプロットは直線上にのり、Fig. 4 の結果は(3)式の $n = 1$ とした式で表現することができる。既報⁷⁾によれば、非多孔性のカーボンブラックにおけるベンゼン吸着では $n = 1$ 、またシリカゲルに対する炭化水素ガスの吸着では $n = 1$ であり、またこの場合シリカゲルの細孔半径は約40~50 Å (遷移孔) で吸着分子径に比べてはるかに大きく実質上平面上の吸着とみなすことができると報告されている。著者らの結果も $n = 1$ であることからシリカゲルに対する二硫化メチルの吸着はミクロ孔よりも遷移孔に対する平面上への吸着と考えられる。したがって、Fig. 1, Fig. 2 での活性炭 (No. 2, No. 4) とシリカゲル (No. 19) の吸着等温線の型が異なる原因は、前者はミクロ孔への充てんによる吸着であり、後者は平面上への吸着によるものと考えられる。

3. 活性炭 No. 4 の二硫化メチルに対する吸着熱

Table 1 は活性炭 No. 4 の二硫化メチルに対する等量微分吸着熱であり、この値は既報⁹⁾に準じて求めた。等量微分吸着熱はすでに二硫化メチルのある一定量が吸着している吸着剤にさらに1モルの二硫化メチルが吸着するとき発生する熱量である。Table 1 では吸着量によって吸着熱が変化しており、約14~21 kcal/mol の値を示している。Adamson¹⁸⁾によれば、10 kcal/mol 以下を物理吸着、20 kcal/mol 以上を化学吸着の目安としてい

Table 1 Isosteric differential heat of adsorption of methyl disulfide on activated carbon No. 4

Amount adsorbed (mg/g)	Heat of adsorption (kcal/mol)
580	19.35
590	20.24
600	20.52
610	19.66
620	18.50
630	16.50
640	14.80
650	13.71

る。Adamson¹⁸⁾の吸着熱に対する目安から判断すると、Table 1 の結果は若干化学吸着 (不可逆吸着) も行われているものと想定される。そこで No. 4 を30℃、平衡濃度40,000 ppm で吸着させたのち、110℃で1時間真空脱気して残存量 (化学吸着量) を求めた。その結果、No. 4 の化学吸着量は平衡濃度40,000 ppm における吸着量の約4~5%であり、物理吸着量が支配的であることがわかった。

吸着熱は吸着剤の細孔構造と密接な関係にあり、Dubinin¹⁹⁾によれば、多孔性活性炭のヘキサンに対する吸着熱は10.8~17.5 kcal/mol、非多孔性のそれは8.0~12.2 kcal/mol であり、これらの結果について、ミクロ孔における吸着熱は遷移孔におけるそれよりも大きく、さらにミクロ孔における吸着熱は非多孔性活性炭のそれよりも大きいと述べている。江口ら²⁰⁾によると、吸着剤の吸着平衡に関するデータがDubinin-Astakhov 式で表現できる場合には、ミクロ孔のみで構成される吸着剤であり、しかも van der Waals 力による吸着 (物理吸着) が支配的でその他の静電的相互作用が少ない吸着系であると説明している。前述したように、No. 4 に対する二硫化メチルの吸着はDubinin-Astakhov 式¹²⁾によく適合したので、No. 4 の吸着熱が14~21 kcal/mol であり、化学吸着量がわずか4~5%である実験事実から、二硫化メチルが活性炭 No. 4 のミクロ孔内へ物理的に充てん吸着されていくものと考えられる。このことから、使用済みの吸着剤に対して簡単な脱気処理をすれば、再生反復使用により吸着能はほとんど低下しないと言える。

4. 活性炭，ゼオライト，ケイ酸塩への二硫化メチルの吸着速度

Table 2 は20種吸着剤に対する二硫化メチルの吸着平衡に達するまでの対平衡値と時間との関係を表わしている。対平衡値 (E)²¹⁾ は(6)式で表わされる。

Table 2 Fractional approach to equilibrium of methyl disulfide on adsorbents

No.	Time (min)		No.	Time (min)	
	50%	90%		50%	90%
1	1.0	9.8	11	0.6	4.4
2	0.8	6.5	12	1.2	7.2
3	1.1	7.9	13	261.0	727.5
4	1.1	10.5	14	1.7	12.1
5	1.1	8.8	15	1.5	10.2
6	1.5	10.0	16	0.7	4.2
7	3.7	33.2	17	2.2	15.7
8	2.8	49.2	18	11.1	50.5
9	1.3	9.0	19	2.5	13.2
10	1.3	6.1	20	0.6	3.6

$$E = \frac{q_t}{q_{\infty}} \dots\dots\dots(5)$$

ただし、 q_t は時間 t における吸着量、 q_{∞} は平衡に達したときの吸着量である。Table 2 には E の値をパーセントで表わしているが、それぞれの値に到達するまでの時間の短い吸着剤ほど吸着速度が速いことを表わしている。活性炭とケイ酸塩は No. 7, No. 8 を除いて、それぞれの E に到達する時間が短かく、ゼオライト (No. 13, No. 17, No. 18) に比べて吸着速度は速い。吸着剤によって吸着速度が異なること、また50%から90%への到達時間が長いことはおもに吸着剤の細孔構造に基因するものと思われる。二硫化メチル吸着量の多い活性炭 No. 2 と No. 4 の吸着速度は比較的速度いため実用に適した吸着剤であることがわかった。

5. 二硫化メチル吸着量ならびに吸着速度に及ぼす吸着剤の化学的諸特性と細孔構造の影響

Table 3 は活性炭の pH と塩基量、ゼオライトとケイ酸塩の pKa と塩基量を表わしている。まず吸着量とこれらの諸物性との関係について考察する。吸着量は平衡濃度によって変化するが、40,000 ppm における値をそれぞれの吸着剤の吸着量とする。二硫化メチルは弱酸性ガスであるため吸着剤の表面は塩基性であって、しかも塩基性点が多いほど吸着量が多くなると推定される。ところが活性炭の pH と吸着量、ならびに塩基量と吸着量との間に相関性を見出すことはできない。ゼオライトとケイ酸塩の極性を示す指標として pKa (酸強度) と塩基量を求めた。pKa の正の値が大きいほど塩基性は強いことを表わしている。ゼオライト、ケイ酸塩の吸着量とそれらの pKa ならびに塩基量とを比較してみたが、そ

Table 3 Chemical properties of adsorbents

No.	pH	Basic amount $\times 10^6$ (eq./g)	No.	pKa	Basic amount (mmol/g)
1	6.95	81.05	13	+3.3~-+1.5	0.2636
2	9.92	124.23	14	-5.6~-8.3	0.3257
3	6.32	56.67	15	-5.6~-8.3	0.4233
4	6.68	71.67	16	+1.5~-3.0	0.9754
5	10.30	123.90	17	-3.0~-5.6	0.4780
6	6.40	108.17	18	+9.4~+6.8	0.0000
7	4.86	31.89	19	<-8.3	0.1022
8	4.68	47.39	20	-3.0~-5.6	0.9788
9	9.91	118.60			
10	6.28	101.94			
11	6.10	78.72			
12	6.36	75.75

Fig. 5 Pore size distributions of activated carbons No. 1, No. 2, and No. 4

れぞれの間に関連性を認めることができなかった。したがってこれら20種吸着剤に対する二硫化メチル吸着量は吸着剤の化学的性質以外の別の因子の影響を強く受けるといわざるをえない。

そこで、二硫化メチル吸着量を支配する因子を明らかにするため、若干の吸着剤の細孔分布を求め Fig. 5, Fig. 6 に表わした。縦軸は細孔微分容積、横軸は細孔半

Fig. 6 Pore size distributions of activated carbons No. 3, No. 8 and zeolites No. 17, No. 18

径である。実験では半径 $300\text{\AA}$ までの細孔分布を求めたが、 $r=20\sim 300\text{\AA}$ の細孔容積はきわめて小さいため $r=6\sim 20\text{\AA}$ の細孔分布を図示した。これらの結果から、活性炭やゼオライトにはきわめて小さな細孔（半径約 $15\text{\AA}$ 以下）が認められる。活性炭 No. 2, No. 4 の吸着は Dubinin-Astakhov 式¹²⁾ に適合することから、Fig. 5 で示したマイクロ孔（ $r<15\text{\AA}$ ）への充てんによる吸着が行われていることが示唆され、二硫化メチル吸着量を支配する因子はマイクロ孔容積であると考えてよいであろう。Table 4 は Fig. 5, Fig. 6 の $r=15\text{\AA}$ 以下の細孔容積を示している。吸着量の最も多い活性炭 No. 4 のマイクロ孔容積は 0.6305 ml/g であり、ほかのものより大きい。Fig. 7 は若干吸着剤のマイクロ孔容積と吸着量との関係を表わしている。両者の間にはよい相関性が認められ、この結果から二硫化メチル吸着量を支配する因子はマイクロ孔容積であることが確認された。緒言で述べたように、これまで分子直径約 $15\text{\AA}$ 以下のガスに対する吸着能力の指標として、表面積が用いられてきた。そこで Fig. 8 に吸着量と表面積との関係をプロットした。Fig. 7 では一直線上にのって

Table 4
Micropore volumes of several adsorbents

No.	Micropore volume (ml/g)
1	0.3952
2	0.5537
3	0.2694
4	0.6305
8	0.1552
17	0.1857
18	0.1541

では一直線上にのって

Fig. 7 Amount adsorbed versus micropore volume

Fig. 8 Amount adsorbed versus surface area

るが、Fig. 8 では大きくずれているものがある。二硫化メチルの分子直径は計算²¹⁾から求めると約 $6\text{\AA}$ であるが、吸着量と表面積との間にきれいな相関性が認められない。この原因は、表面積はおもに遷移孔の平面上への吸着に対して成立する B.E.T. 式から算出されたものであり、一方、この二硫化メチルの吸着はマイクロ孔への充てんによる吸着が支配的であるためと考えられる。したがって、マイクロ孔リッチな吸着剤の吸着能力を表わす指標としては、表面積よりもマイクロ孔容積のほうが望ましい。

No. 1

No. 8

No. 2

No. 9

No. 3

No. 17

No. 4

No. 18

Fig. 9 Scanning electron microscopic observations of several adsorbents

次に、吸着速度と化学的諸特性の関係について、Table 2 と Table 3 の結果から比較検討すると、吸着速度は化学的諸特性によってほとんど影響されないことがわかる。そこで物理的特性に注目して Table 4 のミクロ孔容積と吸着速度について考察してみる。比較的吸着速度の速い No. 1～No. 4 のミクロ孔容積は約 0.27～0.63 ml/g、きわめて遅い No. 8 と No. 18 のそれは約 0.15～0.16 ml/g である。No. 1～No. 4 の中にはミクロ孔容積の著しく異なるものもあるが、吸着速度がほぼ等しいことから、ミクロ孔容積が 0.27 ml/g 以上では吸着速度に大きな影響を与えないことがわかる。ミクロ孔容積と吸着速度との間にはっきりした相関性を見出すことは困難であるが、全般的にみてミクロ孔容積が 0.27 ml/g 以上であれば吸着速度は比較的速く、0.16 ml/g 以下であれば吸着速度が著しく低下することが判明した。

6. 若干吸着剤の走査電子顕微鏡観察

Fig. 9 は 8 種吸着剤の走査電子顕微鏡写真である。写真から明らかなように、いずれの吸着剤も多孔性であり、約 1 μ の大きさの微粒子が吸着剤表面に存在している。1 μ は 10,000 Å であるから、この写真から吸着剤のマクロ孔を観察することができる。この結果から、吸着剤のマクロ孔には著しい差違のないことが観察され、前述したように、吸着剤のミクロ孔容積が本報における吸着剤の吸着能力を表わす指標として望ましいという結論と矛盾しないことがわかった。

IV. 結 論

二硫化メチルを除去するため、活性炭 12 種、ゼオライト 3 種、ケイ酸塩 5 種を用い、静的吸着実験を試み、次の結論を得た。

1. 20 種吸着剤のうち、活性炭 No. 4 の吸着量は最も多く、吸着速度も速い。

2. 活性炭 No. 2, No. 4 に対する二硫化メチルの吸着は Dubinin-Astakhov 式で表現することができ、これらの吸着はミクロ孔への充てんによって行われている。

3. 活性炭 No. 4 の吸着熱は約 14～21 kcal/mol であり、化学吸着量は約 4～5 % であった。この結果に基づいて、二硫化メチルが活性炭 No. 4 のミクロ孔内へ物理的な力により充てんされる量が支配的であると考えた。

4. 二硫化メチル吸着量を支配する因子は吸着剤の pH, pKa, 塩基量、表面積よりはむしろミクロ孔容積が主であることが判明した。

5. 二硫化メチルの吸着速度はミクロ孔容積が 0.27 ml/g 以上では比較的速く、0.16 ml/g 以下ではきわめ

て遅い。

6. 走査電子顕微鏡写真観察から、吸着剤のマクロ孔についてはいずれの吸着剤もほぼ同じであることがわかった。

研究費の一部は昭和 52 年度文部省科研費試験研究からの補助を受けた。

（本報の主旨は 第 35 回日本公衆衛生学会 総会（1976 年 10 月、岐阜）、第 21 回中国四国合同産業衛生学会（1977 年 11 月、松山）で発表した。）

文 献

- 1) 「公害と対策」編集部：環境行政のうごき、公害と対策, 12, 1326-1327 (1976).
- 2) 「公害と対策」編集部：悪臭物質の臭気強度と快不快度及び濃度の関係、公害と対策, 12, 1417 (1976).
- 3) 寺部本次：空気汚染の化学, p. 161, 技報堂, 東京 (1968).
- 4) Summer, W.: "Methods of Air Deodorization", pp. 100-232, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1963).
- 5) Painter, D. E.: "Air Pollution Technology", pp. 175-205, Reston Publishing Company, Virginia (1974).
- 6) 三好 保, 坊木佳人, 棚田成紀：アンモニアガスの吸着除去に関する研究, 1) 各種活性炭によるアンモニアガスの吸着, 産業医学, 18, 169-176 (1976).
- 7) Dryden, C. E. and Kay, W. B.: Kinetics of Batch Adsorption and Desorption, Ind. Eng. Chem., 46, 2294-2300 (1954).
- 8) 浦野紘平, 宗内誠人, 中山 隆, 小林義隆：活性炭に対する強酸, 強塩基およびそれらの塩の吸着機構と活性炭懸濁液の pH, 日化, 1976, 1773-1778 (1976).
- 9) 米田幸夫 (編)：触媒基礎測定法, pp. 161-180, 地人書館, 東京 (1967).
- 10) 棚田成紀, 坊木佳人：ケイ酸マグネシウムの表面物性に及ぼす製造方法の影響, 薬剤学, 33, 146-153 (1973).
- 11) Dollimore, D. and Heal, G. R.: An Improved Method for the Calculation of Pore Size Distribution from Adsorption Data, J. Appl. Chem., 14, 109-114 (1964).
- 12) Dubinin, M. M. (ed. Ricca, F): "Adsorption-Desorption Phenomena", pp. 3-17, Academic Press,

- London and New York (1972).
- 13) Dubinin, M. M.: Porous Structure and Adsorption Properties of Activated Carbons, *Chemistry and Physics of Carbon*, **2**, 51-120 (1967).
- 14) 早川宗八郎 (編): 粉体物性測定法, pp. 231-239, 朝倉書店, 東京 (1972).
- 15) Hassler, W. John.: Purification with Activated Carbon (2), pp. 219-222, Chemical Publishing, New York (1974).
- 16) 北川 浩, 結城伸治, 真田雄三, 渡真治郎, 本田英昌: 石炭を原料とする球形活性炭の製造に関する研究, *工化*, **72**, 2260-2264 (1969).
- 17) 河添邦太郎, V. A. Astakhov, 川井利長, 江口良友: 分子ふるいカーボンの吸着平衡, *化学工学*, **35**, 1006-1012 (1971).
- 18) Adamson, A. W.: "Physical Chemistry of Surfaces (2)", pp. 565-569, Interscience Publishers, New York (1967).
- 19) Dubinin, M. M.: Adsorption in Micropores, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 487-499 (1967).
- 20) 江口良友, 糸賀 清: モレキュラーシービングカーボンの意義と特性, *表面*, **10**, 521-528 (1972).
- 21) 慶伊富長: 吸着, pp. 95-96, 共立出版, 東京 (1970).

(受付 1978年2月6日)