

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24612002

研究課題名(和文)新規高性能試料濃縮針を応用した次世代精密室内空気環境計測技術の開発

研究課題名(英文)A novel sample extraction needle for determining indoor air quality

研究代表者

植田 郁生 (UETA, Ikuo)

山梨大学・総合研究部・助教

研究者番号：50598688

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：室内空気環境中に存在する揮発性有機化合物(VOCs)を高効率に抽出して、ガスクロマトグラフの試料注入口で熱脱着可能な新規粒子充填多層型抽出針を開発した。開発した抽出針を新築の建物中の空気中VOCsの分析に応用した。また、学校施設中の空気中VOCsの評価にも応用した。さらに、多層型抽出針を水試料中のVOCsのパージ・トラップ分析にも応用した。そして水道水中に含まれる可能性がある多種のVOCsの同時分析および極微量カビ臭化合物の分析に成功した。これらの技術を応用して、空気中および水試料中のホルムアルデヒド分析用の新規試料抽出細管の開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：A novel needle-type extraction device was developed for determination of volatile organic compounds (VOCs) in indoor air. A multi bed type extraction needle was introduced for extraction/desorption of wide range VOCs. The developed extraction needle was successfully applied for the determination of indoor air VOCs in newly-build buildings. In addition, the method was also applied for evaluation of indoor air quality in school facilities. The multi bed type extraction needle was further applied for the purge-and-trap analysis of VOCs in aqueous samples. Several VOCs that are found in tap water sample and trace musty odor compounds were simultaneously determined by the method. Based on the above techniques, a novel extraction capillary was developed for the HPLC determination of formaldehyde in air and water samples.

研究分野：分析化学

キーワード：試料濃縮 室内空気環境測定 揮発性有機化合物

### 1. 研究開始当初の背景

近年、シックハウス症候群や化学物質過敏症など、微量の揮発性有機化合物(VOCs)が人体に悪影響を与えることが明らかとなってきており、これら微量VOCsを正確かつ迅速に測定することが重要となってきている。また、近年の日本の住宅は、高気密・高断熱化により、VOCsが充満しやすい環境となってきている。そこで我が国では、シックハウスに関する検討会において、一般住宅における室内環境中のVOCsの室内濃度指針値および標準的な測定方法を示している。その測定方法は、活性炭管等を用いる固相吸着/溶媒抽出法およびTenaxやシリカゲル管等を用いる固相吸着/加熱脱着法によるガスクロマトグラフィー(GC)分析法が示されている。しかし、溶媒抽出法は、濃縮した試料を脱着する際に、長時間で複雑な操作や取扱いが困難な脱着溶媒を必要とする。また、加熱脱着法は、比較的高価な専用の脱着装置が必要であり、抽出管を再利用するためには長時間のエージングを要するといった問題点がある。よって、迅速かつ簡便な操作で抽出した試料を分析装置に導入することが可能な、次世代型の新規抽出デバイスならびに分析法の開発が必須であると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究代表者らがこれまでに培ってきたVOCs抽出技術を応用して、室内空気環境測定に特化した新たな高性能抽出デバイスを作製し、次世代型の新規精密室内空気環境測定法を確立する。目指す新規測定法は、新たに開発する抽出針と小型のポンプのみで空気試料を採取して微量のVOCsを高効率に濃縮する。その後、抽出針をそのままGCの試料注入口に導入することで試料の熱脱着を行う。よって、新規室内空気環境測定法は、従来法と比較して、極めて迅速かつ簡便に室内空気環境中の微量VOCsを測定することが可能になると考えられる。また、本法は学校環境衛生基準内のVOCsの測定や作業環境測定の有機溶剤の測定にも応用が可能であるとされる。特に、学校施設において子供達がアレルギー症状にかかる、いわゆるシックスクール症候群が近年、問題となってきている。本法の開発により、空気中のVOCsを測定する関連分野への波及は幅広く、社会的意義も十分に大きい。

### 3. 研究の方法

本研究ではまず、標準的な空気試料採取法として示されている試料採取時間においても空気中の微量VOCsを高効率捕集することが可能な新規抽出媒体の検討を行う。一方、本研究で開発を行う針型抽出デバイスは、GCの試料注入口の熱と脱着用少量の窒素ガスのみで抽出した試料を脱着させるために、優れた脱着性能も必要である。さらに、実際の室内空気環境測定では、規制対象のVOCs

の濃度が基準値以下であっても、測定対象以外の化合物により、化学物質過敏症などを発症する可能性がある。すなわち、室内環境に存在する幅広い沸点や極性を持った種々のVOCsを高効率に抽出することが可能な、幅広い選択性を持った抽出デバイスを開発する必要がある。具体的には、種々の活性炭粒子および高分子粒子あるいは、それら粒子を2層構造にした抽出媒体について、粒子径や充填量を最適化し、系統的に検討を行うことにより、室内空気環境測定に適した新規高性能抽出針を作製する。

### 4. 研究成果

標準的な試料採取時間である30分の試料採取において、空気中の微量VOCsを高効率に捕集可能な新規抽出針の開発を行った。新規開発した抽出針のVOCsに対する抽出・脱着性能や保存性能等について、詳細に検討を行った。メタクリル酸系のポリマー粒子、Tenax、ジビニルベンゼン粒子および種々の活性炭粒子について、VOCsに対する抽出・脱着性能を比較し、また、これら吸着剤を組み合わせる2層型の抽出媒体についても検討を行った。その結果、抽出針の先端側にジビニルベンゼン粒子、その後方に活性炭粒子を充填した2層型の抽出針を用いることで、幅広いVOCsに対して優れた抽出・脱着性能が得られた。更に、開発した2層型抽出針を用いる新規空気環境測定法を用いて、実際の新築ビル内の空気環境測定を行い、従来法による測定結果と比較・検討を行った。

開発した2層型抽出針を用いて、新築および改装後の学校施設の室内空気中のVOCsを簡便かつ高感度に分析し、いわゆるシックスクールの評価を行った。学校施設は用途が異なる様々な部屋が存在し、また、子供が長時間に渡って暴露される空気であるため、規制対象外のVOCsについても調査を行った。開発した抽出針は、幅広いVOCsに対して高効率に抽出することが可能であり、種々のVOCsを高感度かつ精密に測定することに成功した。また、時間経過に伴うVOCs濃度の変化や季節による変化についても検討を行い、シックスクールに関する有用な成果が得られた。図1に図工室の空気を開発した方法で測定したクロマトグラムを示す。

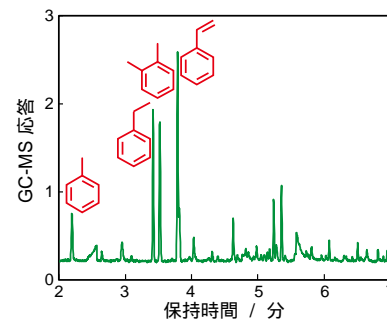


図1 小学校工作室空気を測定したクロマトグラム。

上述の空气中VOCsを分析する知見をさらに水中VOCsの分析に応用することに成功した。充填材を多層に充填した新規抽出針を開発し、水道水に含まれる微量VOCsを簡便な操作ながらも高感度に分析する新規ページ・トラップ分析法を構築した(図2)。

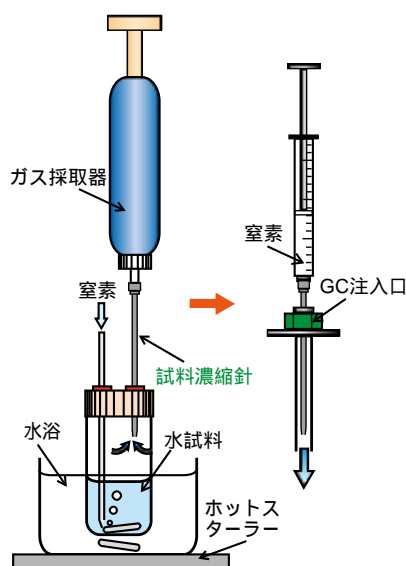


図2 針型抽出デバイスを用いる水中VOCsのページ・トラップ分析法。

上述の水中VOCs分析法を応用してシックハウスの原因物質の一つであるホルムアルデヒドの高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析用抽出細管を開発した。内径0.8 mm、外径1.6 mmのステンレス細管にシリカゲルを充填して抽出細管を作製した。まず誘導体化試薬をシリカゲルに担持させた後に空気試料を採取することで、空气中のホルムアルデヒドの誘導体化と濃縮を行った。試料採取後は脱着溶媒を含んだシリンジに抽出細管を接続して一般的なHPLC用六方バルブに直接接続して、試料の脱着と導入を行った。また、開発したデバイスの水試料中のホルムアルデヒドのページ・トラップ分析にも応用し、空気中および水試料中のホルムアルデヒドを迅速かつ簡便に分析する新規分析法を構築することに成功した。

#### 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 14件)

I. Ueta, S. Mochizuki, S. Kawakubo, T. Kuwabara, Y. Saito, "Determination of Formaldehyde in Aqueous Samples with a Miniaturized Extraction Capillary Coupled to High-Performance Liquid Chromatography, *Analytical Sciences*, 31(2), 99-103, 2015. doi: 10.2116/analsci.31.99. [査読有].

I. Ueta, S. Mochizuki, S. Kawakubo, T.

Kuwabara, K. Jinno, Y. Saito, A Novel Miniaturized Extraction Capillary for Determining Gaseous Formaldehyde by High-Performance Liquid Chromatography, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 899-905, 2015. doi: 10.1007/s00216-014-8144-6. [査読有].

I. Ueta, T. Mitsumori, S. Kawakubo, Y. Saito, Determination of Musty Odor Compounds in Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with a Needle-Type Sample Preparation Device, *Analytical Sciences*, 30(10), 979-983, 2014. doi: 10.2116/analsci.30.979. [査読有].

I. Ueta, A. Mizuguchi, M. Okamoto, H. Sakamaki, M. Hosoe, M. Ishiguro, Y. Saito, Determination of Breath Isoprene and Acetone Concentration with a Needle-Type Extraction Device in Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Clinical Chimica Acta*, 430, 156-159, 2014. doi: 10.1016/j.cca.2014.01.009. [査読有].

I. Ueta, E.L. Samsudin, A. Mizuguchi, H. Takeuchi, T. Shinki, S. Kawakubo, Y. Saito, Double-Bed-Type Extraction Needle Packed with Activated-Carbon-Based Sorbents for Very Volatile Organic Compounds, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 88, 423-428, 2014. doi: 10.1016/j.jpba.2013.09.028. [査読有].

I. Ueta, N.A. Razak, A. Mizuguchi, S. Kawakubo, Y. Saito, K. Jinno, Needle-Type Extraction Device for the Purge and Trap Analysis of 23 Volatile Organic Compounds in Tap Water, *Journal of Chromatography A*, 1317, 211-216, 2013. doi: 10.1016/j.chroma.2013.07.011. [査読有].

M. Inoue, A. Mizuguchi, I. Ueta, K. Takahashi, Y. Saito, Rapid On-Site Air Sampling with a Needle Extraction Device for Evaluating the Indoor Air Environment in School Facilities, *Analytical Sciences*, 29(5), 519-525, 2013. doi: 10.2116/analsci.29.519. [査読有].

I. Ueta, A. Mizuguchi, K. Fujimura, S. Kawakubo, Y. Saito, Novel Sample Preparation Technique with Needle-Type Micro-Extraction Device for Volatile Organic Compounds in Indoor Air Samples, *Analytica Chimica Acta*, 746, 77-83, 2012. doi: 10.1016/j.aca.2012.08.014. [査読有].

[学会発表](計 10件)

植田 郁生, 針型試料前処理デバイスを用いる揮発性有機化合物の高感度分析, 2014年度日本分析化学会関東支部新世紀賞・新世紀新人賞講演会, 秋葉原ダイビル(東京),

2015年1月7日.

植田 郁生, ガスクロマトグラフィー分析用試料前処理デバイスの開発と応用, 第328回ガスクロマトグラフィー研究会(ガスクロマトグラフィー誕生60周年記念講演会・表彰式), 北とぴあ(東京), 2013年12月6日.

植田 郁生, Razak Abd Nurhafizza, 川久保 進, 齊戸 美弘, 針型抽出デバイスを用いる水道水中の揮発性有機化合物の分析, 第24回クロマトグラフィー科学会議, 東京大学(東京), 2013年11月12日.

植田 郁生, Samsudin Emi Liana, 水口 礼子, 竹内 隼人, 川久保 進, 齊戸 美弘, 高揮発性有機化合物濃縮用新規針型抽出デバイスの開発, 第20回クロマトグラフィーシンポジウム, 神戸大学(神戸), 2013年6月7日.

植田 郁生, Samsdin Emi Liana, 水口 礼子, 岡本 光美, 坂巻 弘之, 細江 雅彦, 石黒 源之, 齊戸 美弘, 針型抽出デバイスを用いる呼気中高揮発性有機化合物のガスクロマトグラフィー分析, 第73回分析化学討論会, 北海道大学(函館), 2013年5月18日.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~iueta/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

植田 郁生 (UETA, Ikuo)

山梨大学・総合研究部・助教

研究者番号: 50598688