

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24651187

研究課題名(和文) 迅速な火災原因調査に特化したマイクロ試料前処理デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of Novel Sample Preparation Device for Rapid and Precise Fire Investigation

研究代表者

齊戸 美弘 (SAITO, Yoshihiro)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00303701

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、針型形状の試料前処理デバイスを開発し、火災現場空気試料の迅速なサンプリングおよび分析前濃縮を行うとともに、その試料を精密分離分析することにより、空間分布が精密解析可能な新規火災原因解明技術の開発を行った。これにより、従来法の問題点を大幅に改善するとともに、火災現場における迅速かつ広範な検証用空気試料の採取が実行できることが明らかとなった。開発したデバイスは、常温でも一定時間までの試料保存が可能であり、従来よりも早い段階で確実に火災原因の断定が可能である。また、石油ストーブへのガソリンの誤給油等の火災原因究明にも応用可能であることが確認できた。

研究成果の概要(英文)： In this work, a novel needle-type sample preparation device was developed for analyzing various types of trace volatile organic compounds found in the process of fire investigation. The developed device enables rapid sampling/extraction on site and also allows a quick and systematic fire investigation. Storage performance of the needle device after the sampling was quite satisfactory for the subsequent precise analysis. Taking advantage of the good determination performance for typical fire accelerants, further applications of needle device to the fire investigation such as the investigation of misfueling and arson have been demonstrated.

研究分野：マイクロ分離科学

キーワード：火災原因解析 揮発性有機化合物 油類 微量分離分析 試料前処理 ガスクロマトグラフィー マイクロ抽出法 空気環境測定

### 1. 研究開始当初の背景

過去十数年間にわたり、国内の火災原因第一位は、放火および放火の疑いであり、今後もその傾向は継続すると考えられている。放火の際には、燃焼を促進させるために、ガソリンや灯油等の油分等が用いられることが多いことから、原因究明のみならず予防の観点からも、迅速かつ精密にこれら油分等を分離分析するとともに、その現場における空間分布の解析法の開発が急務である。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、従来法とは完全に異なる試料検証コンセプトにより、火災現場における迅速オンサイト試料濃縮が可能な新規試料前処理デバイスを開発する。具体的には、目視および燃焼残渣の採取・分析等によって行われてきた従来法の問題点を大幅に改善するとともに、火災現場における迅速かつ広範な検証用空気試料の採取を達成する。多点・多検体サンプリングに適合し、かつ常温で数日程度までの試料保存性能を有するとともに、数十回程度の反復使用が可能なデバイスの開発を目標としている。

針型マイクロ試料前処理デバイスは、本研究者らが最近開発に取り組んでいる新規な気体試料抽出捕集器具であり、その新規性のみならず、室内環境測定あるいは呼気診断への応用の可能性などが、国際的に高く評価されている。本研究は、これまでの実績をもとに、燃焼源から発生した多種多様な揮発性成分の迅速捕集・濃縮に特化した新規試料濃縮媒体を合成し、火災現場におけるこれらの揮発性成分の空間分布解析に応用するとともに、新規火災現場検証技術としての実用化の可能性を検討するものであり、その学術的意義のみならず、防火・防災の観点からも社会的・経済的意義の極めて大きい研究課題である。

この新規デバイスは、常温でも一定期間までの試料保存が可能であることから、火災現場空気の精密分析により、従来よりも早い段階で確実に火災原因の断定が可能で、火災予防の観点からも期待される新規技術である。また、石油ストーブへのガソリンの誤給油や、その他燃焼源による火災原因究明にも応用可能であると考えられる。

### 3. 研究の方法

本研究では従来法に代わる新規技術として、火災現場検証に特化したマイクロ試料前処理デバイスを開発し、その実試料への応用可能性について模擬火災実験等を通して詳細に検討する。

具体的には、最初に試料前処理工具として使用する特殊形状針の内部に充填する高分子抽出媒体の化学構造と、その抽出性能・脱着性能・保存性能等を検討し、最適な抽出媒体を合成した後に、各種模擬試料による油類の高感度検出を試みる。放火の際に頻繁に使

用されてきている灯油ならびにガソリン等の油類を床材（床板あるいはカーペット）に滴下した模擬試料を準備し、開発した抽出針を用いて、これらの試料から揮発する油類成分の捕集・濃縮性能等について検討する。また、これらの検討と並行して、油類から揮発する微量揮発性成分の同定ならびにそのパターン解析を行い、燃焼実験において本法の有用性を確認する。

火災現場では、多種多様な化学構造・物性を有する揮発性化合物が発生し、かつ、その濃度レベルには指数的な差異があることから、種々の火災現場を想定したモデル燃焼実験を行い、油分および燃焼により発生した各種揮発性有機化合物の精密分離分析を行う。また、燃焼実験における測定を通して、試料前処理デバイスおよび分離分析システム全体の有用性について詳細に検討し、火災における油分および燃焼由来揮発性有機化合物の迅速かつ精密な空間分布分析が可能な新規火災原因調査法を検討する。

### 4. 研究成果

まず、使用する試料前処理媒体のデザイン、具体的には、本研究目的に最適な高分子抽出媒体の化学構造および試料前処理針の内部構造について、各種モデル物質を用いて検討し、図1に示すようなジビニルベンゼン系粒子を充填したマイクロ試料前処理デバイスを開発した。

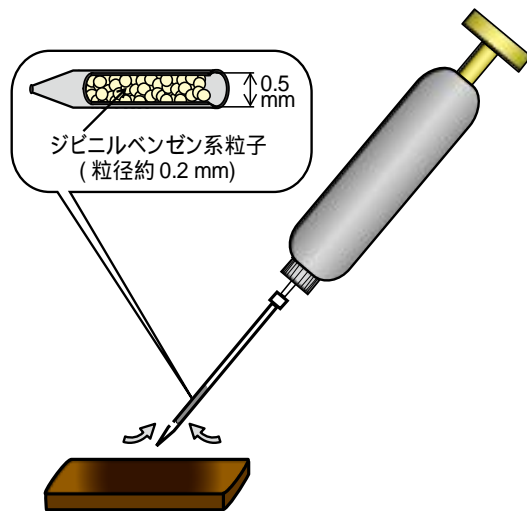


図1 開発した試料前処理針の内部構造およびそれらを用いた試料サンプリング操作。

次に、開発した試料前処理デバイスを使用し、実際の気体試料の採取を通して、試料採取系の性能確認を行うとともに、改良を行った。この際、空気試料中に含まれる微量油類の抽出の基本性能を確認するとともに、油類を付着させた木材片あるいはカーペット片から揮発する油類の検出性能を確認した。模

擬試料を使用し、試料抽出後、数日までの試料保存性能についても検討した。また、この際、テフロン製のキャップとプラグを使用することにより、今回開発した針型試料前処理デバイスが室温条件下でも、数日程度までの試料保存性能を有することを確認した。



図2 試料前処理針のサンプリング後の保存方法。針の先端と根元部分にそれぞれフッ素樹脂製のキャップおよびプラグをつけることにより、数日程度まで常温保存が可能。

更に、実際に木材片ならびにカーペット片に油類を付着させた後に燃焼させることにより、実際の火災現場に近い環境の模擬試料を作製し、針型試料前処理デバイスの検出感度ならびに抽出選択性の確認を行った。図3に木材片を用いた実験の一例を示す。

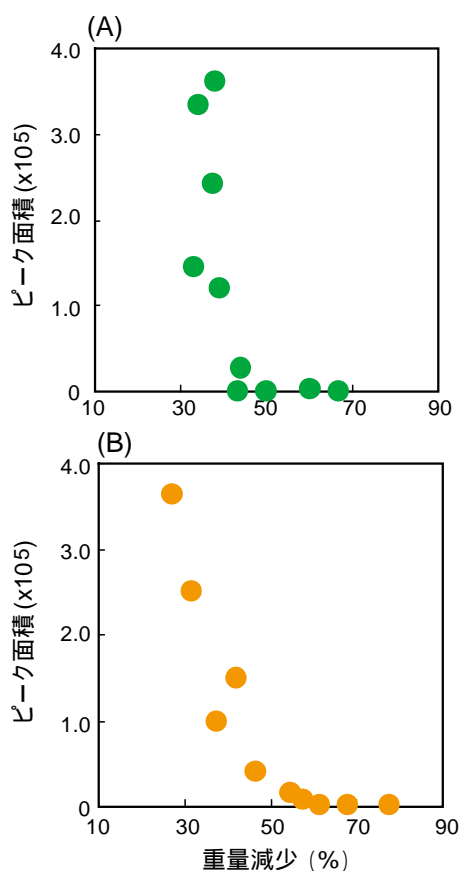


図3 灯油を付着させた木材試料の燃焼残渣物のヘッドスペースから得られたウンデカン(C<sub>11</sub>)のピーク面積と木材試料の燃焼による重量減少の関係。測定試料：(A)松および(B)合板。

燃焼前の試料片からの重量減少、すなわち燃焼の進行とともに、検出される油成分の量は減少するものの、一般的に床材に広く用いられている合板の場合、重量減少が80%程度まで、油成分の検出が可能であった。実際の火災現場における燃焼度合を考慮に入れば、この検出感度は十分に実用的であると考えられる。

火災現場で検出される油として灯油およびガソリンを想定した燃焼実験(模擬火災)を行い、本研究で開発したマイクロ試料前処理デバイスが、これらの油類に対して、十分な抽出性能を有することを確認した。図4に、家庭用石油ストーブにガソリンを誤給油したことを想定して実施した模擬火災現場からの灯油検出の一例を示す。床面積7.6 m<sup>2</sup>、天井高さ2.0 mの模擬火災用実験家屋に、一般的に想定される家財道具を設置した上で、灯油ストーブ(燃料タンク容量4.0 L)を配置し、模擬火災実験を行った。火力が最大を過ぎた頃に、通常の放水による消火を行い、30分後に部屋内部の床に残っている燃焼残渣の上、約10 cmの位置で試料捕集(100 mL、約10分)を行った。

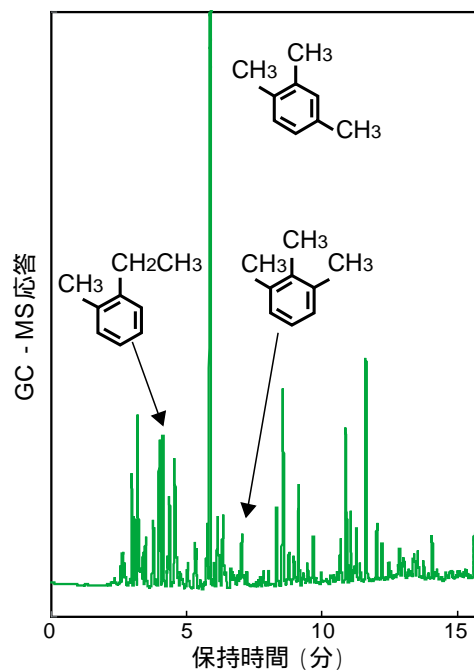


図4 ガソリンを家庭用灯油ストーブに誤給油したことを想定した模擬火災試料からのガソリン成分の高感度検出例。

ガソリンを誤給油した石油ストーブの前面位置から、図4に示すようにガソリン特有の高沸点成分(アルキルベンゼン類)が検出され、本試料前処理デバイスによる火災現場からの油類の検出が可能であることが確認できた。デバイスの繰返し使用についても検討し、十分な性能(数十回以上の繰返し使用が可能)を有することを確認した。

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 15 件)

I. Ueta, T. Mitsumori, Y. Suzuki, S. Kawakubo and Y. Saito, "Determination of Very Volatile Organic Compounds in Water Samples by Purge and Trap Analysis with a Needle-Type Extraction Device," *Journal of Chromatography A*, 1397, 27-31, 2015. [査読有].

DOI: 10.1016/j.chroma.2015.04.016.

M. Inoue, H. Nakazaki, T. Tazawa, H. Takeuchi, A. Kobayashi, I. Ueta, Y. Shirai, K. Moriuchi and Y. Saito, "Sample Preparation of Volatile Organic Compounds in Air Samples with a Novel Polyimide-Packed Cartridge Designed for the Subsequent Analysis in Capillary Gas Chromatography," *Chromatography*, 36, 33-37, 2015. [査読有].

DOI: 10.15583/jpchrom.2015.007.

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

DOI: 10.2116/analsci.31.99.

I. Ueta, S. Mochizuki, S. Kawakubo, T. Kuwabara, K. Jinno and Y. Saito, "A Novel Miniaturized Extraction Capillary for Determining Gaseous Formaldehyde by High-Performance Liquid Chromatography," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 899-905, 2015. [査読有].

DOI: 10.1007/s00216-014-8144-6.

M. Inoue, I. Ueta, Y. Shimizu and Y. Saito, "Retention Behavior of Aromatic Hydrocarbons on a Novel Chitosan-Based Stationary Phase Synthesized with a Bifunctional Crosslinking Reagent Having Aliphatic and Aromatic Functionalities," *Chromatography*, 35, 111-116, 2014. [査読有].

DOI: 10.15583/jpchrom.2014.016.

I. Ueta, A. Mitsumori, S. Kawakubo and Y. Saito, "Determination of Musty Odor Compounds in Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with a Needle-Type Sample Preparation Device," *Analytical Sciences*, 30, 979-983, 2014. [査読有].

DOI: 10.2116/analsci.30.979.

I. Ueta, A. Mizuguchi, M. Okamoto, H. Sakamaki, M. Hosoe, M. Ishiguro and Y.

Saito, "Determination of Breath Isoprene and Acetone Concentration with a Needle-Type Extraction Device in Gas

Chromatography-Mass Spectrometry," *Clinica Chimica Acta*, 430, 156-159, 2014. [査読有].

DOI: 10.1016/j.cca.2014.01.009.

I. Ueta, A. Mizuguchi, K. Tani, S. Kawakubo and Y. Saito, "Evaluation of Thermal Catalytic Decomposition of Organic Compounds with TiO<sub>2</sub> by Packed-Capillary Gas Chromatography," *Analytical Sciences*, 30, 407-412, 2014. [査読有].

DOI: 10.2116/analsci.30.407.

I. Ueta, E. L. Samsudin, A. Mizuguchi, H. Takeuchi, T. Shinki, S. Kawakubo and 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. [査読有].

DOI: 10.1016/j.jpba.2013.09.028.

I. Ueta and Y. Saito, "Needle-Type Extraction Device Designed for Rapid and Sensitive Analysis in Gas Chromatography," *Analytical Sciences*, 30, 105-110, 2014. [査読有].

DOI: 10.2116/analsci.30.105.

I. Ueta, N. A. Razak, A. Mizuguchi, S. Kawakubo, Y. Saito and 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. [査読有].

DOI: 10.1016/j.chroma.2013.07.011.

I. Ueta, A. Mizuguchi, K. Tani, S. Kawakubo and Y. Saito, "Rapid Temperature-Programmed Separation of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on a Packed Capillary Column in Gas Chromatography: Application to the Evaluation of Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>," *Analytical Sciences*, 29, 673-676, 2013. [査読有].

DOI: 10.2116/analsci.29.673.

M. Inoue, A. Mizuguchi, I. Ueta, K. Takahashi and Y. Saito, "Rapid On-Site Air Sampling with a Needle Extraction Device for Evaluating the Indoor Air Environment in School Facilities," *Analytical Sciences*, 29, 519-525, 2013. [査読有].

DOI: 10.2116/analsci.29.519.

I. Ueta, K. Takahashi and Y. Saito, "Column Switching Analysis with Packed-Capillary Columns in Gas

Chromatography," Analytical Sciences, 28, 953-957, 2012. [査読有].

DOI: 10.2116/analsci.28.953.

I. Ueta, A. Mizuguchi, K. Fujimura, S. Kawakubo and 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. [査読有].

DOI: 10.1016/j.aca.2012.08.014.

[学会発表](計 14件)

A. Kobayashi, I. Ueta and Y. Saito, "Development of online sample preparation/separation system with polymer-coated fiber-packed capillary," 66th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (PITTCON 2015), 2015年3月11日, Ernest N. Morial Convention Center (New Orleans, LA, USA).

H. Takeuchi, A. Kobayashi, I. Ueta and Y. Saito, "An Abnormal Retention Behavior of Pyrazines with Acetonitrile-Based Mobile Phases in Reversed-Phase Liquid Chromatography," 66th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (PITTCON 2015), 2015年3月10日, Ernest N. Morial Convention Center (New Orleans, LA, USA).

齊戸美弘, "マイクロ試料抽出デバイスを用いた気体試料の微量分離分析: 安全・安心社会実現に向けた産学官連携研究の試み," 九州大学大学薬学研究院第7回創薬育薬産学官連携セミナー, 2014年11月20日, 九州大学馬出キャンパス(福岡県・福岡市)[招待講演].

齊戸美弘, 植田郁生, "充填キャピラリーを用いた試料前処理法とそのLC分離への応用," 日本分析化学会第63年会, 2014年9月18日, 広島大学東広島キャンパス(広島県・東広島市)[招待講演].

望月 賢, 植田郁生, 川久保進, 齊戸美弘, "新規試料抽出細管を用いた気体試料中ホルムアルデヒドのHPLC分析," 第21回クロマトグラフィーシンポジウム, 2014年6月5日, 名古屋市立工業技術センター(愛知県・名古屋市).

小林 曜, 森 雄飛, 中根賢一, 植田郁生, 齊戸美弘, "ポリマー被覆繊維充填キャピラリーを用いた抽出・分離システムの開発," 第21回クロマトグラフィーシンポジウム, 2014年6月5日, 名古屋市立工業技術センター(愛知県・名古屋市). 竹内隼人, 鈴木昂生, 竹村智春, 小林曜, 植田郁生, 齊戸美弘, "逆相液体クロマトグラフィーにおけるピラジン類の特

異的保持挙動," 第21回クロマトグラフィーシンポジウム, 2014年6月5日, 名古屋市立工業技術センター(愛知県・名古屋市).

Y. Saito, I. Ueta, K. Sasamoto, N. Ochiai and K. Jinno, "Sample Preparation Needles for the Analysis of Various Volatile Organic Compounds in Gas Chromatography," 38th International Symposium on Capillary Chromatography (ISCC 2014), 2014年6月1日, Palazzo dei Congressi (Riva del Garda, Italy) [招待講演].

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.

齊戸美弘, 植田郁生, "細繊維を用いたマイクロ試料前処理法の開発とそのLC分離分析への応用," 日本分析化学会第62年会, 2013年9月10日, 近畿大学薬学部(大阪府・東大阪市)[招待講演].

水口礼子, 植田郁生, 川久保進, 齊戸美弘, "室内空気中の揮発性有機化合物濃縮用の粒子2層充填型抽出針の開発," 日本分析化学会第73回分析化学討論会, 2013年5月18日, 北海道大学函館キャンパス(北海道・函館市).

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, 2013年6月6日, 神戸大学百年記念館六甲ホール(兵庫県・神戸市).

齊戸美弘, "ナノスケール化を目指した超小型試料前処理デバイスの開発," 日本材料学会・ナノ材料部門委員会講演会, 2012年8月3日, 京都大学桂キャンパス(京都府・京都市)[招待講演].

Y. Saito, "Miniaturized Sample Preparation Device Designed for Analysis of Various Volatile Organic Compounds in Gas Chromatography," 36th International Symposium on Capillary Chromatography (ISCC 2012), 2012年6月1日, Palazzo dei Congressi (Riva del Garda, Italy) [招待講演].

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齊戸 美弘 (SAITO, Yoshihiro)

豊橋技術科学大学大学院・工学研究科・准教授

研究者番号: 00303701