

令和元年5月23日現在

機関番号：12501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06557

研究課題名(和文) 空气中化学物質の暴露評価ツールの開発

研究課題名(英文) Development of the exposure assessment tool for chemicals in the air

研究代表者

高谷 一成 (Takaya, Kazunari)

千葉大学・予防医学センター・特任助教

研究者番号：20804298

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：GC/MSによる分析は時間が掛かり、リアルタイムで空気汚染の実態をつかむことは難しいため、すぐに正確な各種揮発性有機化合物(VOC)の濃度と症状との因果関係を求めることが困難である。そこで我々は複数のVOCを同時にリアルタイムに測定することが可能なイオン付着(IA)法とイオン移動度分析(IMS)装置を組み合わせた可搬型のIA-IMS装置の開発に着手した。平成29年度に装置のプロトタイプを完成させて、各VOCの移動度の理論計算を行った。平成30年度は室内濃度指針値が定められたVOCについてデータベースを作成して理論計算と比較を行った。また数棟の住宅を測定して性能の評価も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、空气中的揮発性有機化合物(VOC)などの多成分混合気体を網羅的かつリアルタイムに測定を行うことを対象とした独創的な暴露評価ツールの開発に取り組んできた。空气中化学物質の総合的な暴露評価ツールを開発し提供することにより、研究対象の拡大と多面的な解析が可能になるなどの意義がある。本装置ではこれまでの測定、分析法とは違って、リアルタイムでのVOCの定性、定量や濃度モニタリングが可能であり、疾患と空気汚染の実態や関係をより正確に把握することができ、素早い対応、安心、安全につながる。

研究成果の概要(英文)：The analysis by gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS) is time-consuming, and it is difficult to find the cause and effect relationship between the actual exposure to volatile organic compounds (VOC) and the symptoms. Therefore, we started to develop IA-IMS device combining ion attachment (IA) method and ion mobility analysis (IMS) equipment, which make it possible to measure multiple VOC simultaneously and in real time. The prototype of the IA-IMS was developed in 2017, and the theoretical mobilities of VOC was calculated. In 2018, we created the mobilities database based on indoor air quality guidelines in Japan, and compared with theoretical calculations. In addition, we actually measured couple of houses to evaluate the performance.

研究分野：原子物理学

キーワード：イオン移動度 イオン付着法 環境分析 室内環境分析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、シックハウス症候群をはじめとした化学物質暴露による健康影響について多くの人が関心を持ち始めている。私たちの身の回りには様々な環境化学物質があふれており、呼吸や食物摂取などにより知らず知らずのうちに体内に取り込まれているが、その化学物質暴露が人間の健康にどのような影響を及ぼすのかはよくわかっていない。特に一日の大半を過ごす室内空気中の化学物質暴露の寄与は大きいと考えられる。代表的な例として、新築や改築された建物内に入ると身体の不調を訴えるシックハウス症候群について厚生労働省シックハウス症候群診断基準によると特定の部屋や建物内で身体の不調を訴えるものとされている。その主な原因は室内空気中の化学物質（揮発性有機化合物 Volatile Organic Compounds : VOC)と考えられている。また、厚生労働省のシックハウス症候群診断基準によると室内空気汚染が認められれば強い根拠となるとされている。我々の先行研究においても、室内空気中の TVOC (総揮発性有機化合物)濃度がある程度低減されれば、症状を訴える人が有意に減少することが分かっている。

しかし、空気環境中の VOC が人の健康に及ぼす影響の解明は極めて不十分な状況である。主要な要因は、空気中に存在する VOC および濃度の多様さと、個人の感受性によって症状が大きく異なることなどがあげられるが、さらに空気中の VOC の人への暴露量を適切に評価することが十分に行われていないためと推察される。通常個人への化学物質の暴露量を評価するためには暴露量を暴露経路ごとに推定する。例えば、ホルムアルデヒドなど揮発性有機化合物の暴露量評価の場合は、自宅や学校などの室内空気環境と大気環境を実測するのが最も精度が高く、実際にいくつかの調査で使用されている。しかし、空気中の化学物質は多種類の化学物質が包含されている。したがって、個々の物質を測定したとしても偏った情報しか得られないことが問題であり、重要な因子を見逃してしまう危険性もある。そこで室内の空気中化学物質濃度を正確に素早く簡易に把握することが求められるが、現在空気中の化学物質の測定については、捕集管に空気中の化学物質を吸着させ、そのうち脱着、ガスクロマトグラフィー分析および質量分析することで定性、定量をしているために時間がかかり、すぐには空気汚染の実態がつかめず対処が遅れるということ、症状の発現と暴露量を比較するには時間がかかるといった問題がある。また正確に室内空気の測定、分析をするためにはコストもかかり難しい。そこで本研究ではリアルタイムで正確な室内空気の把握ができる可搬型の VOC 分析装置の開発を行い、室内空気を正確かつ簡便に評価し、シックハウス症候群を予防するシステムを創造するという考えに至った。

2. 研究の目的

本研究では通常ガスクロマトグラフィー/質量分析計(GC/MS)による VOC 分析のように前処理を必要せず、いつでもどこでも分析できる可搬型のリアルタイム VOC 分析装置の開発を行う。我々は空気中 VOC の携帯型分析機器の開発を進め、できるだけ多種の VOC の定性、定量といったこれまでパッシブサンプリングでは難しいとされていた総揮発性有機化合物(TVOC)の分析についても簡便にできることを目指す。本装置が完成することで、シックハウス症候群の患者の正確な暴露経路を特定することが可能である。これはシックハウス症候群の予防という観点からも極めて重要である。さらに個々の VOC の濃度について時間変動を同時にみること、健康への影響に及ぼす化学物質に関する新しい知見が得られる可能性がある。本研究ではリアルタイムモニタリング、可搬性、VOC の定性、定量、TVOC の定量を目的に空気中化学物質の簡易な暴露評価ツールを開発する。分析対象を多種の VOC と TVOC に広げ、リアルタイム分析計開発を行い、総合的な暴露評価ツールを提供するための研究を行う。本研究の特徴としては、VOC、TVOC などの多成分を測定対象とし、独創的な暴露評価ツールの開発を行う点が新しい。空気中化学物質の総合的な暴露評価ツールを試作・開発し提供することにより、研究対象の拡大と多面的な解析が可能になるなどの意義がある。具体的には下記のような研究が発展しうる。

(1) 空気中の TVOC についてはポンプを用いる方法が公定法であるが、多くの現場での測定のためには正確で簡易な測定法の開発が切望されている。また、これまでの測定、分析法とはちがって、リアルタイムでの VOC の定性、定量や濃度モニタリングの可能性は疾患と空気汚染の実態や関係をより正確に把握することができ、素早い対応、安心、安全につながる。

(2) 本研究は空気中化学物質の総合的な暴露評価ツールを開発、評価することが目的ではあるが、当然それらのツールが各種の調査や教育の場で使用されることを究極の目的としている。想定される調査としては、可搬性、簡便なことから全国的な疫学調査、海外との共同調査、シックハウスの実態調査、労働環境調査などにおける個人モニタリングや室内環境調査などに応用され対象化学物質群が拡大することにより新しい知見が得られる可能性がある。本研究は疫学調査などへの活用を目指した空気中化学物質の総合的な暴露評価ツールを開発することを目的としており、リアルタイムでモニタリングできること、対象化学物質群を拡大する点に特色がある。これらにより健康への影響に及ぼす化学物質に関する新しい知見が得られる可能性がある。

3. 研究の方法

本研究ではイオン移動度分析(Ion Mobility Spectroscopy : IMS)装置にイオン化法としてイオン付着法(Ion Attachment method : IA)を組み合わせた分析装置を開発した。IMSは、イオン群を標的粒子である緩衝気体で満たして、弱い均一電場がかかった管の内部を移動させて、そのときの移動速度から物質同定を行う分析法である。図1に示すように弱い均一電場がかかっている気体中を移動するイオンが、電場による加速と気体分子との衝突による減速を複数回繰り返し、衝突断面積の大きさからイオン種を選別することが出来る。本装置(IA-IMS装置)では緩衝気体を大気圧の空気で行うため、各種ガスや真空装置を必要とせず、小型化することに成功した。本研究の測定対象のVOCは多原子分子であるので、イオン化の際に一般的に使用されている電子イオン化(EI)法のようなエネルギーの高いイオン化法では分子を解離してしまう。本装置では図2に示すように、表面電離法を利用して生成したリチウムイオン(Li⁺)を三体結合反応によって試料分子に付着させることでイオン化させるイオン化法を採用した。IA法は特に気相分子のイオン化に有効であり、イオン強度が強く、比較的安価で製作できるなどの利点がある。本研究で使用するイオン源は、炭酸リチウム Li₂CO₃、酸化アルミニウム Al₂O₃、二酸化ケイ素 SiO₂ を1:1:2の割合で混合した試料を熱フィラメントの表面に塗り、電流を流すことで表面電離を引き起こさせ、Li⁺イオンを生成する。Li⁺イオンは試料分子で満たされた付着領域内に入射され、試料分子との三体結合反応によりイオン化する。このとき、Li⁺が解離閾値以上のエネルギーで試料分子と衝突すると試料分子を壊してしまう(フラグメンテーション)恐れがある。しかし空気中の窒素分子(N₂)がLi⁺の減速の役割を担うため試料分子はフラグメンテーションしない。またLi⁺付着後の付着イオンは非常に不安定であるため、Li⁺反跳してしまう恐れがあるが、それについてもN₂による衝突失活により付着イオンは安定的に存在することができる。IA法に対しGC/MSでよく用いられているEI法などでは、イオン化をする際に試料分子を壊すことによってイオン化をするので多数のフラグメントピークが現れる。そのため同定するにはそれぞれの物質の固有のフラグメントパターンをライブラリーと比較する必要がある。他にも類似するフラグメントパターンがある場合、同定が困難になる。また複数成分を同時に分析する場合は、フラグメントピークが重なり合うため原理上、物質同定することは不可能である。しかしイオン付着法では、プライマリーイオンであるLi⁺と緩衝ガスであるN₂、試料分子以外のピークは現れない。このようにイオン付着法では一つの試料に対して一つの質量スペクトルが現れるため、多成分混合ガスである室内空気中のVOCの同時分析をリアルタイムで行うことができる。

4. 研究成果

本研究ではIA-IMS装置の開発を行い、対象VOCのデータベースを作成する前にイオン移動度計算ソフト(MOBCAL)を用いて理論的な移動度の計算を行った。IA-IMS装置による測定を行う前に移動度の理論計算を行うことで、対象物質が測定可能かどうかの判断や実際に測定した際の移動度の予想を行うことができる。図3に厚生労働省で定められている規制化学物質について移動度の理論計算を行った結果を示す。図から分かるように、各々のVOCによって移動度が異なり、IA-IMS装置による分析が可能であることが分かる。しかし、キシレンとエチルベンゼンのように幾何学的大きさがあまり変わらない場合はほぼ同じ移動度になってしまうので分離は困難である。またLi⁺の付着位置はほとんどの測定対象のVOCで複数存在することが多いため、測定の際の到着時間スペクトルのピークはブロードになってしまうことが想定されるが、本装置の分解能であれば多くの測定対象のVOCについて分離可能であると予想された。

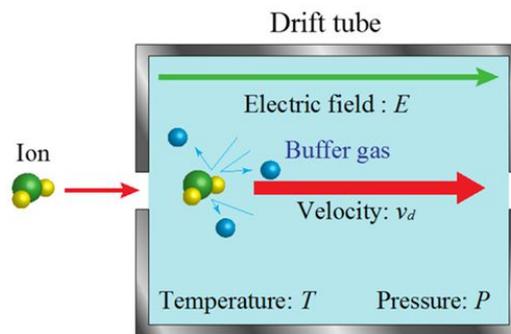


図1: イオン移動度分析(IMS)装置の概念図

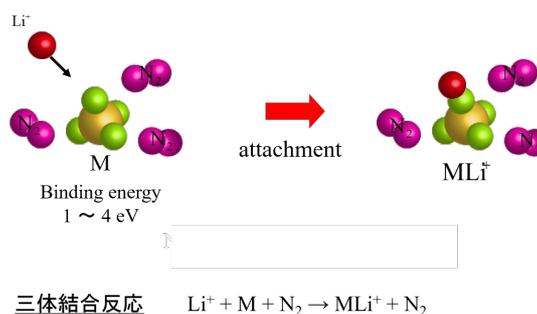
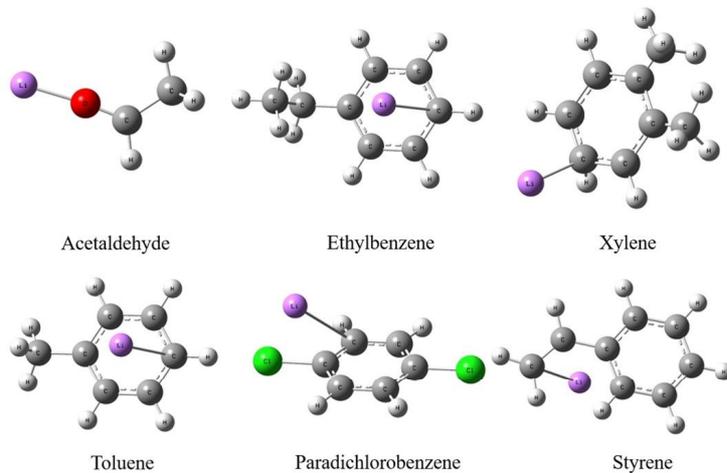


図2: イオン付着法の概念図



化学物質	換算移動度 K_0 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
トルエン	2.02
キシレン	1.89 (1.891)
パラジクロロベンゼン	1.84
エチルベンゼン	1.89 (1.889)
スチレン	1.93
アセトアルデヒド	2.59

図 3: 厚生労働省で定められた規制化学物質の(代表的なLi⁺付着位置での)移動度の計算結果

図 4 に完成した IA-IMS 装置のプロトタイプを示す。本装置で理論計算により得られた移動度を参考にしながら厚生労働省で定められている規制化学物質の移動度のデータベース作成を行った。また実際にいくつかの住宅において IA-IMS 装置で室内 VOC の測定を行ったが、VOC 濃度が極めて低いため定量的な測定結果を得るには至らなかった。そこで現在、低濃度の VOC を定性的かつ定量的に測定を行うために Li⁺付着イオンを効率よく IMS 部に輸送するツールの導入を考えている。そのツールの一つとして RF(高周波)イオンカーペットを導入する予定である。RF カーペットは図 5 に示すように隣接するリング電極に対して互いに逆位相の高周波電圧と直流電圧を重ね合わせた電圧を印可することにより、本装置のような大気圧下中のイオンを壁面に衝突させることなく IMS 部に供給することが可能である。RF カーペットを導入することにより GC/MS 分析でも困難な極微量成分分析でさえ本装置で行えることが可能であると考えている。またキシレンとエチルベンゼンの様な移動度がほとんど同じ VOC を分離するためのツールを IMS 部に導入することも検討している。

実際に市販の応答性の速い化学センサーを使用して住宅の測定を行った結果、部屋の温度、換気状況、測定箇所などにより短時間の間に大幅に VOC 濃度が変動することが分かった。つまりシックハウス症候群や化学物質過敏症の患者の暴露経路の正確な把握や人によって異なる疾患の原因物質の同定を行うためにはリアルタイムに多成分を同時に測定出来なければならないといえる。また企業や学術機関にヒヤリングを行った結果、住宅だけでなく、大気汚染や工場などの労働環境の測定、呼気分析の様な臨床的な測定装置として応用することに対するニーズも高いことが分かった。この様な多方面からのニーズに応えられる IA-IMS 装置の開発を今後とも目指していく必要がある。



図 4 : 完成した IA-IMS のプロトタイプ

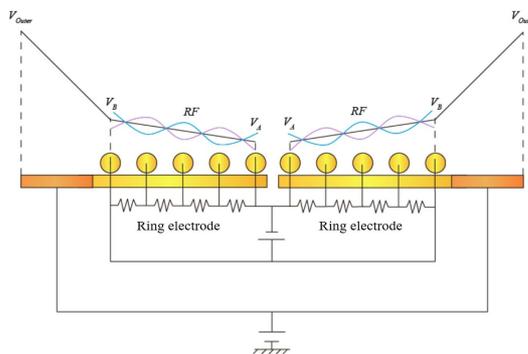


図 5: RFカーペット概念図

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

Emission rates of substances from low-volatile-organic-compound paints, N. Suzuki,

H. Nakaoka, M. Hanazato, Y. Nakayama, K. Takaya, E. Todaka, C. Mori, Int. J. Environ. Sci. Technol., in press 査読有

DOI: 10.1007/s13762-018-2093-0

A Preliminary study to investigate the relationship between indoor environment and its effect on physical and mental health, H. Nakaoka, N. Suzuki, Y. Nakayama, K. Takaya, E. Todaka, S. Tanaka, K. Matusushita, C. Mori, WIT Transactions on the Built Environment, WIT, 230, 567-576, 2018 査読有

DOI: 10.2495/AIR180531

Prospects for development of portable real-time VOC analyzer, K. Takaya, H. Nakaoka, N. Suzuki, Y. Nakayama, M. Shimoda, E. Todaka, C. Mori, Jpn. J. Clin. Ecol., 26 (2), 92-97, 2017 査読有

https://i.kawasaki-m.ac.jp/jsce/jjce26_2_0.htm

④ Chemiless Town Project based on the concept of Preventive Medical Science, H. Nakaoka, E. Todaka, M. Hanazato, N. Suzuki, Y. Nakayama, K. Takaya, M. Shimoda, C. Mori, Jpn. J. Clin. Ecol., 26 (2), 98-107, 2017 査読有

https://i.kawasaki-m.ac.jp/jsce/jjce26_2_0.htm

〔学会発表〕(計 14 件)

Indoor air quality and health -Chemiless Town Project Phase3, Norimichi Suzuki, Hiroko Nakaoka, Yoshitake Nakayama, Kazunari Takaya, Masamichi Hanazato, Emiko Todaka, Chisato Mori, ISEE/ES AC 2018, 2018

Indoor Air Quality and Health - Chemiless Town Project Phase 3, N. Suzuki, H. Nakaoka, Y. Nakayama, K. Takaya, K. Tsumura, M. Hanazato, E. Todaka, S. Tanaka, K. Matusushita, R. Iwayama, C. Mori, The 12 th International Symposium on Architectural Interchanges in Asia, Pyeongchang, 2018

A Preliminary study to investigate the relationship between indoor environment and its effect on physical and mental health, H. Nakaoka, N. Suzuki, Y. Nakayama, K. Takaya, E. Todaka, S. Tanaka, K. Matusushita, C. Mori, 26th International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Air Pollution, 2018

④ 化健康増進を目指した室内空気環境創造の取り組み, 中岡宏子, 鈴木規道, 中山誠健, 高谷一成, 津村佳余, 田中眞二, 松下和彦, 戸高恵美子, 森千里, 平成 30 年室内環境学会学術大会, 2018.12

リアルタイム VOC 分析のためのイオン付着法を用いたイオン移動度分析装置の開発 II, 高谷一成, 中岡宏子, 鈴木規道, 中山誠健, 津村佳余, 戸高恵美子, 森千里, 原子衝突学会 第 43 回年会, 2018

室内空気中の揮発性有機化合物分析のためのイオン付着法を用いたイオン移動度分析装置の開発, 高谷一成, 中岡宏子, 鈴木規道, 中山誠健, 津村佳余, 戸高恵美子, 森千里, 第 7 回イオン移動度研究会, 2018

化学物質過敏症疑いの患者の室内暴露と症状発現の関係について その 2, 中岡宏子, 鈴木規道, 下田美智子, 中山誠健, 高谷一成, 戸高恵美子, 森千里, 平成 29 年室内環境学会学術大会, 2017

室内空気質に関する意識・住環境・個人属性アンケート調査 その 2 住居環境および個人属性とシックハウス症候群に関する相関分析, 鈴木規道, 中山誠健, 高谷一成, 下田美智子, 花里真道, 戸高恵美子, 森千里, 平成 29 年室内環境学会学術大会, 2017

室内空気質に関する意識・住環境・個人属性アンケート調査 その 1 住居環境および個人属性とシックハウス症候群に関する記述統計, 中山誠健, 鈴木規道, 高谷一成, 下田美智子, 花里真道, 戸高恵美子, 森千里, 平成 29 年室内環境学会学術大会, 2017

室内空気暴露とヒトの生理指標による健康影響評価, 下田美智子, 中岡宏子, 鈴木規道, 中山誠健, 高谷一成, 戸高恵美子, 森千里, 平成 29 年室内環境学会学術大会, 2017

リアルタイム VOC 分析のためのイオン付着法を用いたイオン移動度分析装置の開発, 高谷一成, 中岡宏子, 鈴木規道, 中山誠健, 下田美智子, 森千里, 原子衝突学会 第 42 回年会, 2017

環境改善型予防医学とケミレスタウンプロジェクト, 中岡 宏子, 鈴木 規道, 中山 誠健, 高谷一成, 森千里, 第 26 回 日本臨床環境医学会学術集会, 2017

環境と健康を考えた未来世代のための街づくり 研究事例の紹介, 鈴木 規道, 中岡 宏子, 中山 誠健, 高谷一成, 森千里, 第 26 回 日本臨床環境医学会学術集会, 2017

ケミレスタウンプロジェクト・フェーズ III 2017-2022 での展望, 高谷一成, 中山誠健, 鈴木規道, 中岡宏子, 森千里, 第 26 回 日本臨床環境医学会学術集会, 2017

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者
なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。