

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17875

研究課題名(和文) 分配型捕集デバイスを用いる半揮発性有機化合物の精密定量分析

研究課題名(英文) Precise determination of semi-volatile organic compounds with partitioning collection device

研究代表者

植田 郁生 (UETA, Ikuo)

山梨大学・大学院総合研究部・助教

研究者番号：50598688

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：大気中の多環芳香族炭化水素(PAH)やセスキテルペン類等の半揮発性有機化合物を精密に定量分析するための捕集デバイスの開発を実施した。本研究ではまず、気相と固相間の分配によるSVOCの捕集を検討した。分配層にはオクタデシル基およびポリジメチルシロキサンを検討した。次に、新規にスチレン-ジビニルベンゼン共重合体粒子を捕集剤として開発し、新たな捕集デバイスを開発した。スチレン-ジビニルベンゼン粒子充填デバイスは大気中の種々のSVOCに対して高い捕集力を示した。さらに、捕集したSVOCを少量の溶媒の通液のみで完全に脱離させることが可能な優れた脱離効率を示した。

研究成果の概要(英文)：This study developed a collection device for precise determination of airborne semi-volatile organic compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and sesquiterpenes. First, partition-based collection of SVOC was investigated. As the partition mediums, octadecyl bound silica and poly-dimethyl siloxane coated silica were investigated. Next, a novel collection device packed with styrene-divinylbenzene polymer particles was developed. The device showed higher collection power for several airborne SVOCs. In addition, the collected SVOCs were completely eluted by just passing of small amount of organic solvent.

研究分野：分析化学

キーワード：試料前処理 ガスクロマトグラフィー 半揮発性有機化合物 多環芳香族炭化水素

1. 研究開始当初の背景

近年、PM_{2.5} が人体へ悪影響を与えることが明らかとなってきており、その濃度を測定するだけでなく、発生源や生成メカニズムの解明に向けた研究などが幅広く行なわれている。大気中の半揮発性有機化合物(SVOC)は大気中に放出されると凝集してエアロゾルや粒子となり、微小粒子状物質(PM)の核となっていると言われている。また、ディーゼル車の排気ガスから主に排出される多環芳香族炭化水素(PAH)はSVOCの一種であり、人体に悪影響を及ぼす化合物を多く含んでおり、一部は発がん性物質にも指定されている。従って、大気中のSVOCを定量することは我々の健康的な生活にとって重要であり、PM_{2.5}を科学的に知る上でも重要である。

一方で、SVOCの一種であるセスキテルペン類は炭素数5のイソプレン3つで構成される炭素数15の化合物の総称であり、植物から大気中に多く放出されており、特に杉やヒノキ等の針葉樹からは大量のセスキテルペン類が放出されている。これらセスキテルペン類も大気中で凝集し、エアロゾルや粒子を形成していると考えられている。

SVOCの分析は通常はガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)が用いられる。これは、測定対象成分が揮発性であることと、GC-MSが高い分離性能と定性性能を有しているためである。一方で、大気中に微量に存在しているSVOCを分析するためには、適切な試料前処理が必須である。しかし、大気中のSVOCを定量的に分析するための試料前処理法は確立されていない。

大気中のSVOCの捕集法として、ポリウレタンフォームやXAD系の樹脂を充填した捕集デバイスが一般的に用いられている。しかし、ポリウレタンフォームは揮発性が高い比較的低分子のSVOCの捕集効率が低い上に、捕集したSVOCの脱離に長時間のソックスレー抽出が必要である。一方、XAD等の粒子では、捕集したSVOCを脱離させる際に粒子をバイアル瓶やビーカーに取り出し、そこにジクロロメタン等の有機溶媒を入れて超音波抽出する方法が一般的である。しかし、この方法でも脱離の効率が十分に検討されておらず、不十分な脱離となる場合も報告されている。また、操作が多段階であり雰囲気からの汚染や測定対象化合物の損失の懸念もある。この様に、大気中のSVOCを定量的に分析する分析法は確立されておらず、新たな捕集デバイスとそれをを用いた新規分析法を構築する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、大気中のSVOCを精密に定量分析するための新規捕集デバイスを開発し、その捕集デバイスを用いる精密定量分析法を構築する。特に、PAHおよびセスキテルペン類に対する捕集および脱離効率を定量的に評価することを中心に検討を進める。

3. 研究の方法

揮発性有機化合物(VOC)を捕集するために用いられている一般的な固相吸着法では、Tenaxや活性炭粒子等の多孔質抽出媒体を使用している。この方法では微細孔にVOCを吸着させてVOCを捕集している。揮発性が高い多くのVOCは、吸着媒体を加熱することで定量的に脱離させることが可能である。しかし、PAH等のSVOCは加熱のみでは十分に脱離させることができない場合が多い。

本研究ではまず、分配によってSVOCを捕集する新規デバイスの開発を行った。具体的には、マクロ孔のみを有する非多孔質シリカ(MPSi)粒子の表面に、オクタデシル基(C₁₈)を化学結合させた粒子(MPSi-C₁₈)を開発し、この粒子を固相抽出用のガラスカートリッジに充填して新規捕集デバイスを作製し、SVOCの捕集および脱離挙動を定量的に評価した。脱離は少量の有機溶媒を通液させて脱離させる溶媒脱離を用いた。次に、捕集力をさらに向上させるために、MPSi表面にポリジメチルシロキサン(PDMS)を被覆したMPSi-PDMS粒子を開発して捕集デバイスとして評価した。

さらに、細孔径や比表面積を制御してSVOCの過度な吸着を抑制させた新規スチレン-ジビニルベンゼン(Sty-DVB)共重合体粒子を開発し、捕集剤として検討した。

デバイスの容器サイズや形状、素材についても最適化を行い、採取試料や測定対象化合物に応じた捕集デバイスの開発を行った。

4. 研究成果

内径14.9 mm長さ95 mmの固相抽出型ガラスカートリッジにMPSi-C₁₈粒子を63 mm充填して捕集デバイスを作製した(図1A)。測定対象試料としてまずセスキテルペン類を検討した。MPSi-C₁₈デバイスは捕集したセスキテルペン類を5 mLのアセトンを通液するだけで、完全に脱離させることに成功し、分配型捕集デバイスによる優れた脱離性能を確認することができた。一方で捕集力は不十分であり、セスキテルペン類を含む空気試料を35で3 L以上採取すると一部の試料の破過が見られた。

MPSi-C₁₈デバイスをPAHの捕集にも応用した。捕集させた15種のPAHは10 mLのアセトンを通液することで、完全に脱離させることが可能であった。一方で、PAHに対しても捕集力は不十分であり、3 L以上の空気採取で3環PAHの破過が見られた。

分配型捕集デバイスの捕集力向上のため、MPSi粒子表面にPDMSを被覆した粒子を上記のガラスカートリッジに充填して捕集デバイスを作製した(図1A)。試料には15種のPAHを用いた。PDMSの被覆量を向上させることで、PAHの捕集力の向上が見られ、MPSi粒子の重量に対して40%のPDMSを被覆させた粒子を充填したデバイスでは、250 L以上の空気

試料を採取可能であった。MPSi-PDMS でデバイスに捕集させた PAH の脱離はアセトンの通液だけでは不十分であった。そこで、少量のアセトンを通液させて捕集剤にアセトンを染ませた後に捕集デバイスを密閉して超音波照射を行い、再びアセトンを通液させて脱離を行なった。超音波を用いた脱離法を用いることで、アセトン 5 mL で PAH を完全に脱離させることに成功した。MPSi-PDMS デバイスを用いて甲府市内のトンネル内空気をサンプリングし、ガス状 PAH を捕集して GC-MS で測定したクロマトグラムを図 2 に示す。トンネル試料からは比較的高濃度の 3 環から 4 環 PAH が検出された。

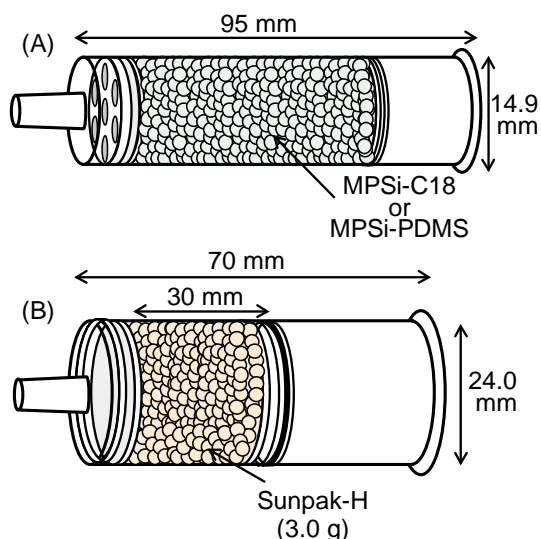


図 1 捕集デバイスの概略図。(A) 分配型捕集デバイス、(B) Sty-DVB 粒子充填デバイス。

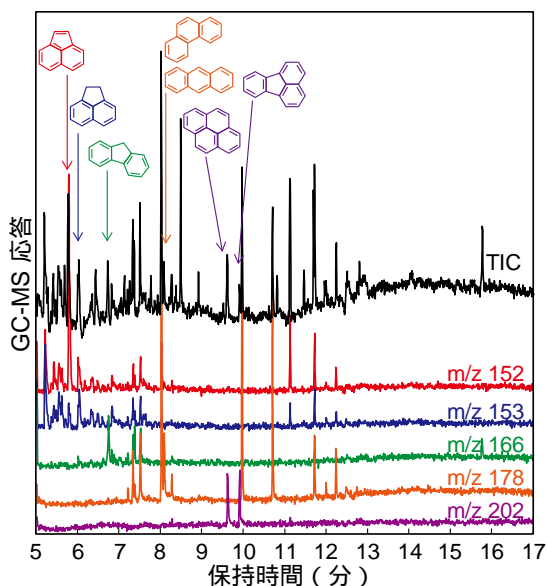


図 2 MPSi-PDMS デバイスを用いてトンネル内 PAH を測定したクロマトグラム。

大気中の極微量 PAH を分析するためには、さらに大量の大気試料をサンプリングする

必要があり、そのためには更なる捕集力の向上が必要であった。そこで、新規に Sty-DVB 粒子を開発し、捕集剤として検討した。大量の大気試料を吸引するために、内径 24 mm のガラス容器に捕集剤粒子を充填して新規捕集デバイスを作製した(図 1B)。Sty-DVB 粒子充填デバイスの捕集力は極めて高く、PAH に対しては 2 環のナフタレンを 3,000 L 以上、3 環~6 環の PAH に対しては 50,000 L 以上の空気を採取可能であった。さらに、捕集した PAH は 10 mL のジクロロメタンを通液するだけで完全に脱離させることが可能な優れた脱離性能も有していた。本デバイスを用いて甲府市内の幹線道路沿いの空気を 24 時間採取し、ガス状 PAH を捕集して GC-MS で測定した結果を図 3 に示す。

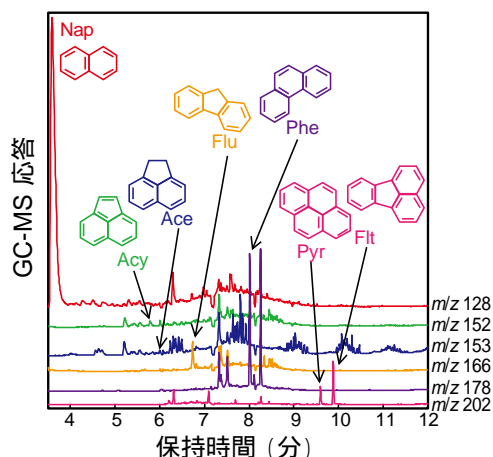


図 3 Sty-DVB 粒子充填デバイスを用いて幹線道路沿いの大気を 24 時間サンプリングしてガス状 PAH を測定したクロマトグラム。

上記の Sty-DVB 捕集デバイスを用いて捕集した大気中 PAH の高速液体クロマトグラフィ(HPLC) 分析も検討した。検出器には蛍光検出器 (FL) を用いた。脱離は水系移動相への溶解を考慮してアセトンを用いた。HPLC-FL 分析では、GC-MS と比較すると低い検出限界値と高い再現性を達成した。一方で、トンネル試料の様な夾雑物が多い試料では、夾雑物が PAH の溶出時間と重なり、分析に影響が見られた。

Sty-DVB デバイスをセスキテルペン類の分析に応用した。捕集させたセスキテルペン類はアセトン 10 mL を通液させることで完全に脱離させることに成功した。また、セスキテルペン類に対しては 50,000 L 以上の空気試料を採取することが可能であった。さらに、炭素数 10 で揮発性が高いモノテルペン類は 150 L 以上の空気採取が可能であることが明らかとなり、モノテルペン類とセスキテルペン類の同時分析も可能であった。図 4 は木造住宅の室内空気を Sty-DVB デバイスで採取し、モノテルペン類とセスキテルペン類を同時に分析した例である。

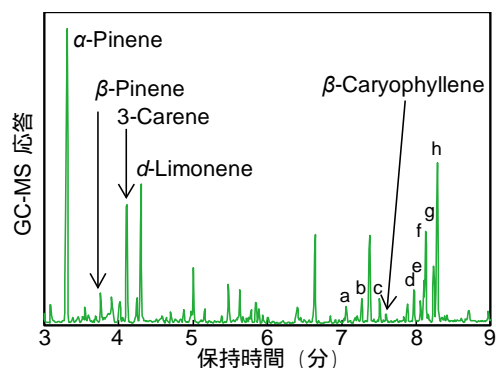


図4 木造住宅室内のモノテルペン類およびセスキテルペン類(a~h)を測定したクロマトグラム。

新規開発した Sty-DVB 粒子吸着剤を室内空気中のフタル酸エステル類の分析に応用した。フタル酸エステル類の中で最も分子量が小さく沸点が低いフタル酸ジメチルの沸点は 280 以上であるため、フタル酸エステル類も SVOC の一種である。フタル酸エステルはプラスチックの可塑剤として幅広く使用されている。しかし、催奇性等の毒性が確認されており、厚生労働省は室内濃度指針値としてフタル酸ジブチル (DBP) とフタル酸ジ 2 エチルヘキシル (DEHP) に対してそれぞれ 220 ng/L および 120 ng/L という基準値を設けている。これらフタル酸エステル類の分析法として固相吸着 / 溶媒抽出法と固相吸着 / 加熱脱着法が暫定案として記載されているが、上述の通り、従来法では SVOC の一種であるフタル酸エステル類の吸着剤からの脱離効率が低い。本研究では、室内空気中のフタル酸エステル類を迅速かつ定量的に分析する新規分析法の構築を行なった。

内径 15 mm、長さ 66 mm のガラス製容器に SVOC 捕集用の Sty-DVB 粒子を 0.3 g 充填して新規捕集デバイスを作製した。測定対象フタル酸エステル類として、ジメチル、ジエチル、ジプロピル、ジイソブチル、ジブチル、ペンジルブチル、ジ 2 エチルヘキシル、ジオクチルの 8 種を検討した。空気試料は 10 L / 分で採取した。脱離溶液は窒素噴き付けにより 1 mL に濃縮して GC-MS で分析した。

本分析法では、検討した全てのフタル酸エステル類に対して、10,000 L 以上の空気採取が可能であった。また、捕集させた全てのフタル酸エステル類は、3 mL のアセトンを通液させるだけで、99.9%以上の脱離を達成することができた。一般的な室内空気サンプリング時間である 30 分の試料採取 (試料採取量 300 L) における本法の検出下限は 1 ng/L 以下であり、十分な検出感度であった。さらに、本法では脱離溶媒量が 3 mL と非常に少ないため、脱離溶媒を濃縮することなく、そのまま分析しても十分な測定感度を得ることが可能であった。最後に本分析法を室内空気および自動車の車内空気中のフタル酸エス

テル類の分析に用いた。室内空気中のフタル酸エステル類は比較的低濃度であり、測定を行なった全ての部屋において、検討した 8 種のフタル酸エステルの濃度は 1 ng/L 以下であった。一方で、車内からは比較的高濃度の DEHP が検出され、新車からは 100 ng/L 以上の DEHP が検出される例もあった。図 5 に自動車内の空気中フタル酸エステルを分析したクロマトグラムの例を示す。

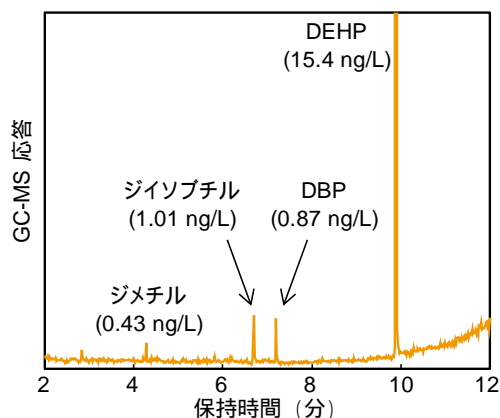


図5 自動車内空気中フタル酸エステル類を測定したクロマトグラム。

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12件)

I. Ueta, R. Takenaka, K. Fujimura, T. Yoshimura, S. Narukami, S. Mochizuki, T. Sasaki, T. Maeda; "Quantitative Determination of Phthalate Esters from Air Sample using a Solid-Phase Extraction-Type Collection Device", Anal. Sci., 査読有, in press.

I. Ueta, H. Fujikawa, K. Fujimura, T. Yoshimura, S. Narukami, S. Mochizuki, T. Sasaki, T. Maeda, Analysis of Biogenic Volatile Organic Compounds in Air Using a Solid-Phase Extraction-Type Collection Device, Chromatography, 査読有, 39, 2018, 27-32.

DOI: 10.15583/jpchrom.2017.015

I. Ueta, Y. Nakamura, S. Kawakubo, Y. Saito, Determination of Aqueous Formic and Acetic Acids by Purge-and-Trap Analysis with a Needle-Type Extraction Device and Gas Chromatography Barrier Discharge Ionization Detector, Anal. Sci., 査読有, 2018, 34, 201-205.

DOI: 10.2116/analsci.34.201

I. Ueta, M. Onikata, K. Fujimura, T. Yoshimura, S. Narukami, S. Mochizuki, T. Sasaki, T. Maeda, A Newly Designed

Solid-Phase Extraction-Type Collection Device for Precise Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air, *Anal. Sci.*, 査読有, 33(10), 2017, 1175-1180.
DOI: 10.2116/analsci.33.1175
I. Ueta, Y. Nakamura, K. Fujimura, S. Kawakubo, Y. Saito, Determination of Gaseous Formic and Acetic Acids by a Needle-Type Extraction Device coupled to a Gas Chromatography-Barrier Discharge Ionization Detector, *Chromatographia*, 査読有, 80, 2017, 151-156.
DOI: 10.1007/s10337-016-3201-2
I. Ueta, M. Onikata, K. Fujimura, T. Yoshimura, S. Narukami, S. Mochizuki, T. Sasaki, T. Maeda, Polydimethylsiloxane Coated Partitioning Sample Collection Device for the Precise Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air, *J. Sep. Sci.*, 査読有, 39, 2016, 4202-4208.
DOI: 10.1002/jssc.201600752
I. Ueta, M. Onikata, K. Fujimura, T. Sasaki, T. Yoshimura, S. Mochizuki, T. Maeda, Determination of Airborne Semi-Volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Partitioning-Type Extraction Device Packed with Octadecyl-Derivatized Macroporous Silica, *Chromatography*, 査読有, 37(1), 2016, 9-13.
DOI: 10.15583/jpchrom.2015.038
I. Ueta, T. Mitsumori, Y. Suzuki, S. Kawakubo, Y. Saito, Purge-and-Trap Analysis of Flavor Compounds in Aqueous Samples by a Needle-Type Extraction Device, *Chromatography*, 査読有, 2015, 36(3), 99-104.
DOI: 10.15583/jpchrom.2015.031
I. Ueta, M. Onikata, S. Mochizuki, K. Fujimura, T. Sasaki, J. Aoki, T. Maeda, Partitioning Sample Collection/Solvent Extraction Cartridge Packed with Octadecyl-Derivatized Macroporous Silica Particles for the Analysis of Sesquiterpenes in Air Samples, *J. Sep. Sci.*, 査読有, 38(22), 2015, 3891-3896.
DOI: 10.1002/jssc.201500629
T. Tazawa, Y. Mori, A. Kobayashi, K. Nakane, T. Monobe, I. Ueta, Y. Saito, Preconcentration of Aromatic Compounds in Aqueous Samples with Polymer-Coated Fiber-Packed Capillary and the Subsequent Temperature-Programmed Elution with Water for Pseudo-2D LC Separations,

Anal. Sci., 査読有, 31(11), 2015, 1137-1141.
DOI: 10.2116/analsci.31.1137
K. Nakane, T. Tazawa, Y. Mori, A. Kobayashi, I. Ueta, Y. Saito, Polymer-Coated Fiber-Packed Capillary as the Sample Preparation Medium in Liquid Chromatography: Heart-Cutting Analysis of Phthalates in Aqueous Matrices, *Chromatography*, 査読有, 36(2), 2015, 61-65.
DOI: 10.15583/jpchrom.2015.025
I. Ueta, T. Mitsumori, Y. Suzuki, S. Kawakubo, Y. Saito, Determination of Very Volatile Organic Compounds in Water Samples by Purge and Trap Analysis with a Needle-Type Extraction Device, *J. Chromatogr. A*, 査読有, 1397, 2015, pp. 27-31.
DOI: 10.1016/j.chroma.2015.04.016

〔学会発表〕(計16件)

藤川 尋斗, 植田 郁生, 藤村 耕治, 芳村 智孝, 鳴上 翔士, 望月 賢, 佐々木 智啓, 前田 恒昭, 固相抽出型SVOC捕集デバイスを用いた大気中テルペン類の分析, 日本分析化学会第66年会, 東京理科大(東京), 2017年9月11日.

Ikuo Ueta, Koji Fujimura, Tomotaka Yoshimura, Shoji Narukami, Suguru Mochizuki, Tomohiro Sasaki, Tsuneaki Maeda, Quantitative Determination of Airborne Semi-Volatile Organic Compounds by Solid-Phase Extraction-Type Collection Device, Asia/ CJK symposium on analytical science 2017, 東京理科大(東京), 2017年9月9日.

植田 郁生, 固相抽出型デバイスを用いるSVOC捕集法の新展開, 2017JAIMAセミナー, 幕張メッセ国際会議場(千葉), 2017年9月8日.

中村 陽平, 植田 郁生, 川久保 進, 齊戸 美弘, 試料濃縮針を用いた溶液中のギ酸及び酢酸のパージトラップ・GC-BID分析, 第24回クロマトグラフィーシンポジウム, 東北大学(仙台), 2017年6月16日.

鬼形 萌, 植田 郁生, 藤村 耕治, 芳村 智孝, 鳴上 翔士, 望月 賢, 佐々木 智啓, 前田 恒昭, 新規スチレン-ジビニルベンゼン粒子捕集デバイスを用いた大気中の多環芳香族炭化水素の分析, 第27回クロマトグラフィー科学会議, 慶応義塾大学(東京), 2016年11月17日.

植田 郁生, 鬼形 萌, 藤村 耕次, 芳村 智孝, 鳴上 翔士, 望月 賢, 佐々木 智啓, 前田 恒昭, 大気中半揮発性有機化合物捕集用デバイスの開発, 日本分析

化学会第 65 年会, 北海道大学(札幌), 2016 年 9 月 15 日.

鬼形 萌, 植田 郁生, 藤村 耕治, 芳村 智孝, 鳴上 翔士, 望月 賢, 佐々木 智啓, 前田 恒昭, 大気中の多環芳香族炭化水素測定のための新規デバイスの開発, 日本分析化学会第 65 年会, 北海道大学(札幌), 2016 年 9 月 14 日.

植田 郁生, 針型抽出デバイスを用いる新規パージ・トラップ法による揮発性有機化合物の迅速・高感度分析法の確立, 2016 年度クリタ水・環境科学財団研究助成金贈呈式, 京王プラザホテル(東京), 2016 年 8 月 26 日.

中村 陽平, 植田 郁生, 川久保 進, 齊戸 美弘, 試料濃縮針とガスクロマトグラフ バリア放電イオン化検出器を用いた空気中のギ酸及び酢酸の分析, 第 23 回クロマトグラフィーシンポジウム, 山梨県立図書館(甲府), 2016 年 6 月 17 日.

植田 郁生, 小型濃縮デバイスを用いた VOC の分析, 平成 27 年度標準ガスクラブ講演会, TKP 東京駅前会議室(東京), 2016 年 2 月 5 日.

植田 郁生, 鬼形 萌, 藤村 耕治, 佐々木 智啓, 芳村 智孝, 望月 賢, 前田 恒昭, 分配型捕集デバイスを用いた大気中の半揮発性有機化合物の分析, 第 26 回クロマトグラフィー科学会議, 九州大学(福岡), 2015 年 11 月 13 日.

三森 智希, 植田 郁生, 川久保 進, 齊戸 美弘, 針型濃縮デバイスを用いるパージ・トラップ法による香気成分の GC-MS 分析, 第 26 回クロマトグラフィー科学会議, 九州大学(福岡), 2015 年 11 月 11 日.

植田 郁生, 針型濃縮デバイスを用いる揮発性有機化合物の分析, 日本分析化学会第 64 年会, 九州大学(福岡), 2015 年 9 月 10 日.

鬼形 萌, 植田 郁生, 望月 賢, 藤村 耕治, 佐々木 智啓, 青木 潤次, 前田 恒昭, 揮発性有機化合物捕集用新規分配型デバイスの開発, 第 22 回クロマトグラフィーシンポジウム, 近畿大学(東大阪), 2015 年 5 月 30 日.

鬼形 萌, 植田 郁生, 望月 賢, 藤村 耕治, 佐々木 智啓, 青木 潤次, 前田 恒昭, オクタデシル基修飾シリカ粒子を用いた空気中半揮発性有機化合物の分配捕集, 第 75 回分析化学討論会, 山梨大学(甲府), 2015 年 5 月 23 日.

三森 智希, 植田 郁生, 川久保 進, 齊戸 美弘, 針型濃縮デバイスを用いるパージ・トラップ法による水中の高揮発性有機化合物の分析, 第 75 回分析化学討論会, 山梨大学(甲府), 2015 年 5 月 23 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・大学院総合研究部・助教

研究者番号: 50598688