
シンポジウム I 関連総説

可搬型リアルタイム VOC 分析装置の開発への展望

高谷一成¹⁾, 中岡宏子¹⁾, 鈴木規道¹⁾, 中山誠健¹⁾,
下田美智子¹⁾, 戸高恵美子¹⁾, 森千里^{1),2)}

1) 千葉大学予防医学センター

2) 千葉大学大学院医学研究院環境生命医学

Prospects for development of portable real-time VOC analyzer

Kazunari Takaya¹⁾, Hiroko Nakaoka¹⁾, Norimichi Suzuki¹⁾, Yoshitake Nakayama¹⁾,
Michiko Shimoda¹⁾, Emiko Todaka¹⁾, and Chisato Mori^{1), 2)}

1) Center for Preventive Medical Sciences, Chiba University

2) Department of Bioenvironmental Medicine, Graduate School of Medicine, Chiba University

要約

現在、空気質分析においてガスクロマトグラフィー/質量分析計 (GC/MS) を使用した分析が主流となっている。しかしながら 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。つまり空気汚染が原因と考えられる症状の発現と暴露量を比較するには時間が掛かるという問題がある。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。(284文字)

《キーワード》リアルタイム測定、イオン付着法、イオン移動度分析

Abstract

Currently, air quality analysis is mainly conducted by using gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS). However, the analysis by GC/MS is time-consuming, and it is difficult to find the cause and effect relationship between the actual exposure to 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. (78 words) (Jpn J Clin Ecol 26 : 92 – 97, 2017)

受付：平成29年9月19日 採用：平成29年11月13日

別刷請求先：高谷一成

千葉大学予防医学センター

〒277-0882 千葉県柏市柏の葉6-2-1

E-mail : kazunari@chiba-u.jp

《Key words》 real-time measurement, ion attachment method, ion mobility spectroscopy

I. はじめに

我々の周りには様々な環境化学物質があふれており、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。その最も顕著な例として、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があげられる。厚生労働省シックハウス症候群診断基準⁵⁾によるとシックハウス症候群は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。つまり、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^{1), 2), 3), 4)}。また、厚生労働省のシックハウス症候群診断基準⁵⁾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わかってきている⁶⁾。

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、喫煙の影響を調査するためのニコチン代謝物である血中尿中ニコチンを測定することは生物モニタリングの手法として確立しており汎用される。一方、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、空気中の化学物質と一言で言っても多種類の化学物質が包含

されている。したがって、ごく一部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、そののち脱着、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ことを目的とする。

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している。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で、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。

II. 装置原理

本装置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

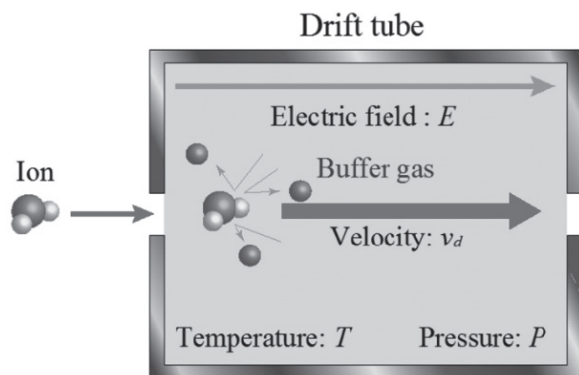


図1 イオン移動度分析 (IMS) 装置の概念図

付着 (Ion Attachment : IA) 法を組み合わせた分析装置である。個々の詳しい説明を以下に示す。

1. イオン移動度分析

イオン移動度分析 (IMS) とは、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の群れは、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て、電場と平行な方向と垂直な方向にそれぞれ拡散しながら一定の移動速度で電場勾配にそって進行する。このときイオンの平均移動速度 v_d は電場の強さ E に比例する。

$$v_d = KE$$

この比例係数 K は移動度と定義される。移動度は気体分子の数密度 N に反比例するので、標準状態 (273.15 K, 101325 Pa) の気体密度に換算した移動度を換算移動度 K_0 と呼ぶ。

$$K_0 = \frac{v_d}{N_0} \frac{N}{E} = \frac{273.15}{T} K$$

ここで T は気体の温度、 N_0 は標準状態における理想気体の数密度であり、Loschmidt 数 ($N_0 = 2.687 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) と呼ばれている。また、ここで現れた電場強度と気体密度の比 E/N は換算電場強度と呼ばれ、移動度を議論する上で重要なパラメータである。IMS ではイオンの形状が複雑であったりサイズが大きい場合、緩衝ガスとの衝突頻度が高くなり移動速度が遅くなり、移動度

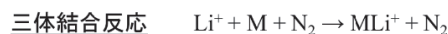
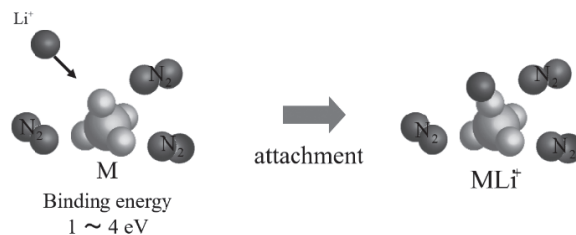


図2 イオン付着 (IA) 法の概念図

及び換算移動度が小さくなる。このように移動度から物質の形状や大きさなどの情報を得る事ができる^{7), 8), 9), 10)}。

2. イオン付着法

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い、多原子分子そのものをイオン化することが出来ない。本研究では図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 IA 法^{11), 12)} を採用している。分子を解離させずにイオン化する方法は IA 法のほかに、田中耕一によるマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 法^{13), 14)} と Fenn によるエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法¹⁵⁾ などがある。その中でも IA 法は、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 Li_2CO_3 、酸化アルミニウム Al_2O_3 、二酸化ケイ素 SiO_2 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 (N_2) が Li^+ の減速の役

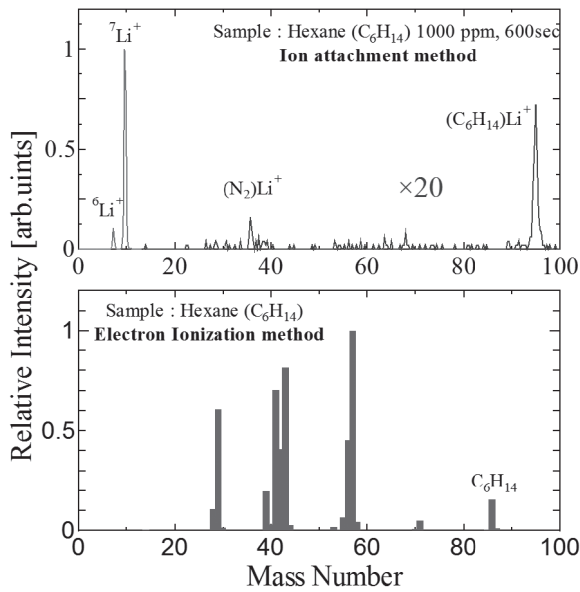


図3 イオン附着 (IA) 法と電子イオン化 (EI) 法によって得られるヘキサンの質量スペクトル

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^+ 附着後の附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、これについても N_2 による衝突失活により附着イオンは安定的に存在することができる。

図3にヘキサン単一試料をIA法とGC/MSなどで採用されている従来型のイオン化法であるEI法でイオン化した際の質量スペクトルを示す。図のようにEI法では、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。これらのフラグメントピークは親分子ピークである C_6H_{14} よりも強度が高い。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。それに対しIA法では、プライマリーイオンである Li^+ と緩衝ガスである N_2 、試料分子である C_6H_{14} 以外のピークは現れていない。このようにIA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、我々の研

究対象のような室内空気中のVOC分析など、多成分混合ガスの同時分析をリアルタイムで容易に行うことができる。

III. 装置概要

本装置はイオン附着 (IA) 法とイオン移動度分析 (IMS) 装置を組み合わせたイオン附着型イオン移動度分析 (IA-IMS) 装置である。IA-IMS装置の特徴は、室内環境に存在する複数のVOCを同時にリアルタイムに分析することが可能であることである。IA法は先に述べたようにイオン化の際にフラグメンテーションを生じさせないので、一つの成分に対して一つのピークを得る事が出来る。これにより同時に複数成分の分析が可能となる。

もう一つの特徴は非常にコンパクトな可搬型の分析装置を作成することが可能ということである。従来の分析装置は非常に重く持ち運び分析することは困難である。例えば質量分析装置では、真空中で分析を行わなければならないため、ターボ分子ポンプやロータリーポンプなどの大型の排気装置が必要になる。そのため数十kg～数百kgの重量になってしまう。IA-IMS装置は大気圧下で分析ができるため、排気装置が不要で、子供や女性でも持ち運ぶのが容易な装置にすることが可能である。図4に示すように、現在室内空気質の分析において主流になっているGC/MSでは分析に非常に長い時間が掛かるといった問題がある。試料を捕集してからGC/MSがある分析室に運ぶ移動時間のほか、濃縮や抽出などの前処理に時間が掛かる。さらにGC分離の後、質量分析で

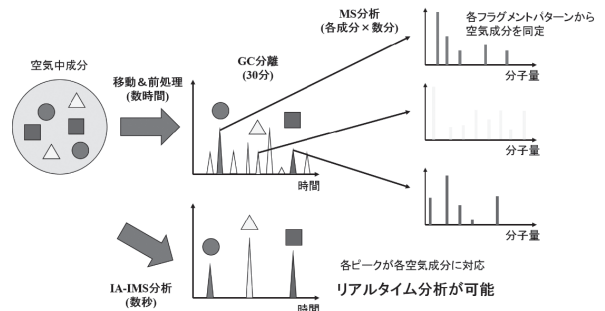


図4 GC/MS と IA-IMS の分析の流れ

はイオン化の際にフラグメントイオンを生じるために、煩雑なピークとなり物質同定の際はライブラリー検索などを行なう必要がある。それに対し IA-IMS 装置による分析では、非常にコンパクトな可搬型分析装置なので装置を持っていき、その場で分析することが可能である。さらに分析時間は短時間かつフラグメンテーションを生じないので室内空気のすべての成分を一度に容易に分析することが可能である。IA-IMS 装置による分析により今までは困難であった様々な室内環境下における各種 VOC 成分の濃度変動などを正確に測定することが可能になる。またシックハウス症候群の患者に装着することにより、正確な VOC の暴露経路を調べる事も可能である。これにより患者それぞれに固有に反応する VOC 成分を特定することができ、予防医学の観点から非常に重要である。

今後の課題は、GC/MS による分析結果と IA-IMS による結果とがある程度一致することを確認することである。

IV. まとめ

我々は室内空気質分析を行う際に主流となっている GC/MS に代わる分析装置の開発に着手している。本装置はフラグメンテーションを起こさずイオン化が可能な IA 法と大気圧下で分析可能な IMS 装置を組み合わせた装置であり、複数成分の VOC を同時にリアルタイムに分析することが可能である。GC/MS による分析では時間が掛かるために各種 VOC 濃度の時間変動を調べるなどリアルタイムに分析を行うことが困難である。IA-IMS 装置により VOC 濃度の時間変動を調べる事が出来れば、従来の測定よりも正確な濃度レベルを得る事が出来る。さらにシックハウス症候群の患者に装着することにより、正確な VOC の暴露経路も調べる事が可能になると考えている。このように IA-IMS の開発は非常に意義のあることであり、早急に開発を進めていきたいと考えている。

引用文献

- 1) Brown S K. Volatile organic pollutants in new and established buildings in Melbourne. Australia Indoor Air 12: 55-63, 2002
- 2) 鳥居新平. シックハウス症候群とその対策, アレルギー49: 5-8, 2000
- 3) 瀬戸博, 斎藤育江. 化学物質による室内空気汚染の実態とその健康影響. 東京衛研年報 53: 179-190, 2002
- 4) 斎藤育江, 大貫文, 他. 室内空气中化学物質の実態調査 (フタル酸エステル類及びリン酸エステル類等) -平成12年度-, 東京都立衛生研究所年報 53: 191-198, 2002
- 5) シックハウス症候群の診断・治療法及び具体的対応方策に関する研究, 厚生労働科学研究費補助金 (地域健康危機管理研究事業) 平成19年度総括・分担研究報告書, 2008
- 6) Nakaoka H, Todaka E, et al. Correlating the symptoms of sick-building syndrome to indoor VOCs concentration levels and odor. Indoor Built Environ 23: 804-813, 2014
- 7) Takaya K, Nakahara M, et al. Mobilities of Li^+ - (2-butanol) $_n$ ($n = 1-2$) ions in He gas. J Phys Conf Ser 635: 32087, 2015
- 8) Takaya K, Kaneko T, et al. Model calculation for ion mobility in air using the MOBCAL program. Int J Ion Mobil Spec 19: 227-232, 2016
- 9) Takaya K, Hasegawa Y, et al. Mobilities of poly atomic molecular ions in He gas. Int J Ion Mobil Spec 19: 183-187, 2016
- 10) Takaya K, Hasegawa Y, et al. Mobilities of CH_3O^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ and $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ ions in He gas. Chem Phys Lett 679: 21-24, 2017
- 11) Fujii T. Alkali-metal ion/molecule association reactions and their applications to mass spectrometry. Mass Spectrom Rev 19: 111-138, 2000
- 12) Takaya K, Takahashi K, et al. Alkali-metal ion/molecule association reactions and their applications to mass spectrometry. Jan J Appl Phys 53: 106602-1-106602-5, 2014
- 13) Tanaka K, Waki H, et al. Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry. Rapid Commun Mass Spectrom 20: 151-153, 1988
- 14) Karas M, Bachman D, et al. Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds. Int J Mass Spectrom Ion Proc 78: 53-68, 1987
- 15) Fenn J B, Mann M, et al. Electrospray ionization

for mass spectrometry of large biomolecules.
Science 246: 64-71, 1989