

駅構内等における揮発性物質分析手法

京谷 隆* 川崎 たまみ*

潮木 知良* 早川 敏雄*

The Methods for Analysis of Volatile Compounds Related to Odor in Railway Stations, etc.

Takashi KYOTANI Tamami KAWASAKI

Tomoyoshi USHIOGI Toshio HAYAKAWA

We carried out investigation of railway customers' consciousness on hygiene and of airborne microbes in railway stations. From the results, we guessed that volatile compounds released from fungi partially caused odors of stations, and accordingly decided to try to analyze them. We used SPME (solid phase micro-extraction) - GCMS (gas chromatography-mass spectrometry) as a method for analysis of airborne volatile compounds, and investigated analytical conditions. We applied this method to analysis of field air, and found out that different results were obtained from the analysis of the different locations having different odors. Thus we confirmed that this method is suitable for field analysis.

キーワード：駅、におい、揮発性物質、分析、衛生、快適性

1. はじめに

公共空間における衛生環境に関する関心が高まる中、公的輸送機関の一つである鉄道においても、衛生環境を把握・評価することが重要であると考えられる。これまで筆者らは、衛生環境に影響を与える要因の一つとして、駅構内に浮遊している微生物（主に真菌）の種類・量に関する調査と、利用者の衛生観に関する意識調査を行ってきた。その結果、駅地下構内にて空中浮遊真菌が地上部に比べ多く検出されるケースがあり¹⁾、また、モニター調査による駅空間のにおいに対する主観評価と空中浮遊真菌の量の間に高い相関が見られた^{2) 3)}。これらの結果から、真菌類が放出する揮発性物質が駅空間のにおいの原因の一つであると考え、その分析を試みることにした。対象となる揮発性物質の濃度は非常に低いと予想されるため、効率的な試料採取方法、高感度な検出方法が求められる。さらに、駅構内で試料を採取することを考慮すると、利用者の通行を妨げないよう、あまりスペースをとらない手法が適している。本報告では、空間内の揮発性物質の採取・分析手法として採用したSPME（固相マイクロ抽出）-GCMS（ガスクロマトグラフィー質量分析）法の特徴について紹介し、現場に適用した分析事例を報告する。

2. 空気試料の採取・分析方法

2.1 試料採取方法

2.1.1 従来の方法における課題

空間内の揮発性物質、特にVOC（揮発性有機化合物）の試料採取方法については、平成9年に環境庁が作成した「有害大気汚染物質モニタリング指針」の中で、「容器採取法」「固体吸着-溶媒抽出法」「固体吸着-加熱脱着法」の3つの方法が提示されている⁴⁾。しかしながら、これらの方法は以下の点で、我々の目的には不適と考える。

- (1) 「容器採取法」では、容器等の試料採取装置が高価であり、容器の輸送・保管に大きなスペースを要する。
- (2) 「固体吸着-溶媒抽出法」では、低濃度の物質の分析が難しく、有害な溶媒が必要である。
- (3) 「固体吸着-加熱脱着法」では、高価な加熱脱着装置が必要である。

以上の課題を考慮して、近年利用が拡がりつつあるSPME (solid phase micro-extraction, 固相マイクロ抽出)法を利用することとした。

2.1.2 SPME法

SPME法は、液相や吸着剤をコーティングしたファイバー（図1）を試料（気体又は液体）に曝露して、測定対象物質を吸収または吸着させ、分析装置の試料導入部に挿入して分析を行うという、比較的新しい試料採取方法である⁵⁻⁸⁾。ファイバーの径は65-100 μm 、長さは1cmと非常に小さく、原理的には先述の「固体吸着-加熱脱

* 環境工学研究部（生物工学）

特集：環境技術

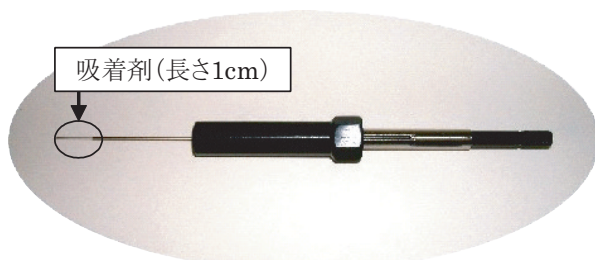


図1 SPME ファイバー

着法」のスケールを小さくし簡素化したものということができる。しかし、高価な加熱脱着装置は必要としない。

SPME ファイバーに使用する液相、吸着剤としては、測定対象となる物質やその状態によっていくつかの種類が用いられている。中でも Carboxen/PDMS (polydimethylsiloxane) は、ガス状物質や低分子化合物に対して吸着能力が高く、他種のファイバーと比較しても1-2桁程度、検出限界が低いという報告がある⁷⁾。また、SPME ファイバーは数十回程度の再利用が可能である。

2.2 SPME-GCMS 法

採取した試料を分析するための機器としては、高感度で選択性の高いGCMS (ガスクロマトグラフィー質量分析装置、図2) が汎用されている⁴⁾。そこで、駅構内の揮発性物質の分析法として、SPME法とGCMSを組み合わせた手法 (SPME-GCMS法) を用いることを考えた。本法では、試料採取器具であるSPMEファイバーが小さく (ホルダー部を合わせた全長: 約20cm)、試料採取の現場ではポンプなどの電源が必要な機械を必要としない。このため、スペースが限られ、電源の確保が難しい駅空間にも使用可能である。そこで、SPME-GCMS法の現場適用性を検討することとした。

分析法を確立するにあたり、最初に、SPME-GCMS法の諸条件の検討を行った。

まず、SPME ファイバーの種類を選択を行った。図3は、真菌が発生する揮発性物質⁹⁻¹¹⁾ として代表的な4種の物質を、液相や吸着剤の異なる複数のSPMEファイバーに吸着させ、そのGCピーク面積 (クロマトグラムのピークとベースラインで囲まれた面積。一般に物質質量を表すとされている) を比較したものである。イソブタノールやイソアミルアルコールといった、比較的分子量の小さい物質のピーク面積は、Carboxen/PDMSを用いたときが大きく、1-オクテン-3-オールのような分子量の比較的大きい物質のピーク面積は、DVB (divinylbenzene) /PDMSを用いたときが大きかった。これに対して、PDMSやCarbowax/DVBを用いたときはピーク面積が非常に小さく、これらの物質の検出には向かないことがわかった。以上のことから、今後の試料採取には、

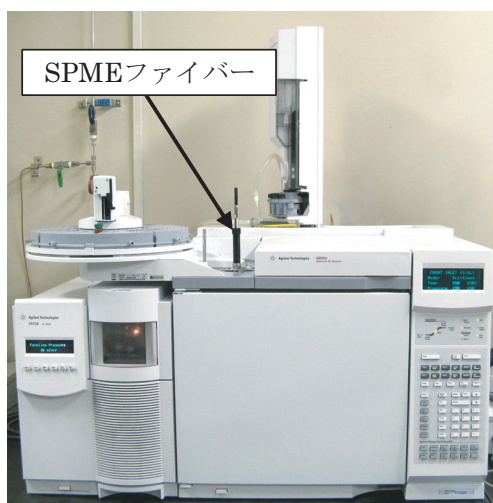


図2 GCMS 装置

Carboxen/PDMSとDVB/PDMSを併用することとした。

次に、測定現場におけるファイバー曝露時間 (サンプリング時間) についてであるが、別に行った検討で、サンプリング後24時間以内に分析した方がよいと判断したことや、研究室に持ち帰る際にかかる時間や作業の効率性、サンプリングした試料の安定性の観点から考えた結果、3時間が適当と判断した。また、ファイバーを設置する高さは、人が吸引するのは顔近くの空気であり、この部分の空気がにおいに影響を与えると考えられることから、150cmとすることとした。

SPMEファイバーからの脱着温度は、Carboxen/PDMSの場合は310℃、DVB/PDMSの場合は260℃とした。いずれも、各ファイバーの最高使用温度より10℃低い温度である。脱着時間は1分とした。

GCMSのオープン温度のプログラムは以下の通りである。

45℃ (9分保持) → (6℃/minで昇温) → 140℃
→ (15℃/minで昇温) → 300℃ (3分保持)

キャリアーガスにはヘリウムを使用し、流速は1.0ml/minとした。成分分離のためのカラムとしては、Agilent

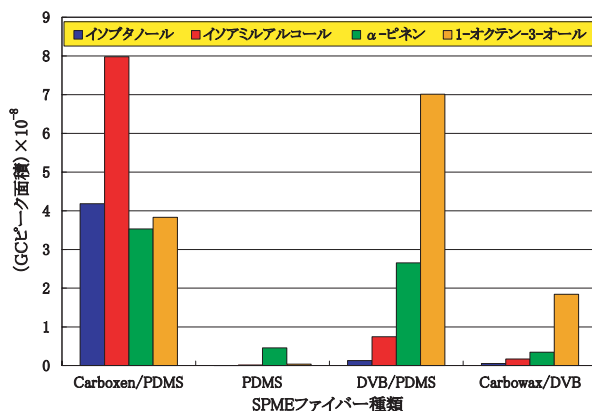


図3 SPME ファイバーの感度比較

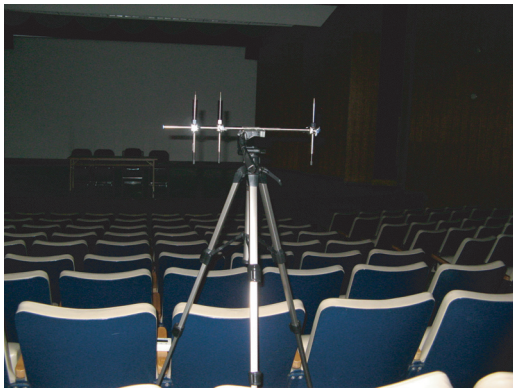


図4 試料採取の様子（講堂客室内）



図5 試料採取の様子（講堂客室入口前）

製HP-5MS（長さ：50m，径：0.2mm，膜厚：0.33 μ m）を使用した。

3. 空間中の揮発性物質の分析結果と考察

2.2で決定した条件で，駅等の現場の空気中の揮発性物質が分析できることを確認するため，お客様が利用する駅に適用する前段階として，総研講堂の空気の分析を行った。

図4，5にそれぞれ，講堂客室内と客室入口前における試料採取の様子を，図6，7にはそれぞれ，講堂客室内と

客室入口前で採取した空気試料のクロマトグラムを示す。

図6，7に示すように，クロマトグラム上に多数のピークが見られ，それらから多くの物質が同定（物質名が特定）された。また，同じ講堂内でも，客室内と客室入口前とは，実際に感じ取れるにおいが異なっていたが，このようなにおいが異なる箇所の間で，GCMSデータのピークの位置（物質の種類）やピークの高さ（検出強度）に違いが見られた。例えば，トルエン， α -ピネン，セスキテルペン類，カラメネンについては，客室内のほうが客室入口前より検出強度が高く，酢酸エチルについて

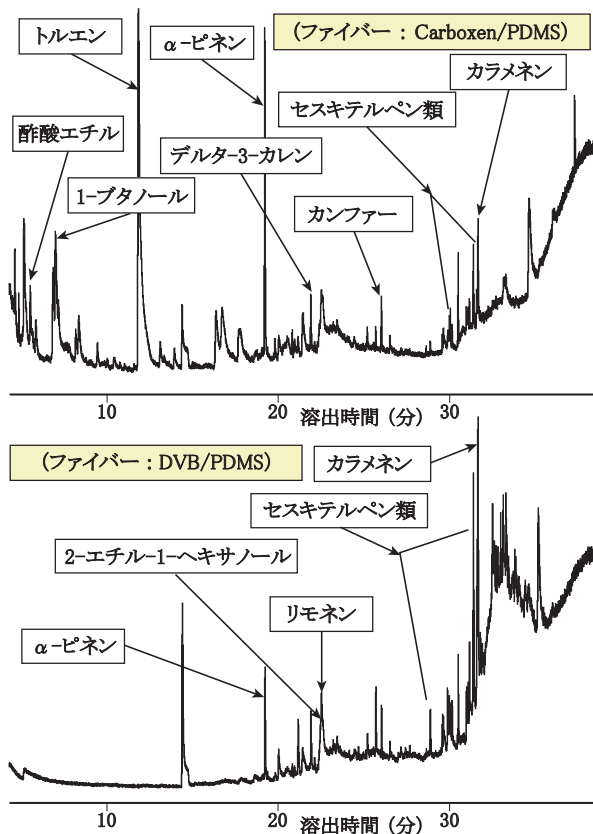


図6 講堂客室内の空気試料分析データ

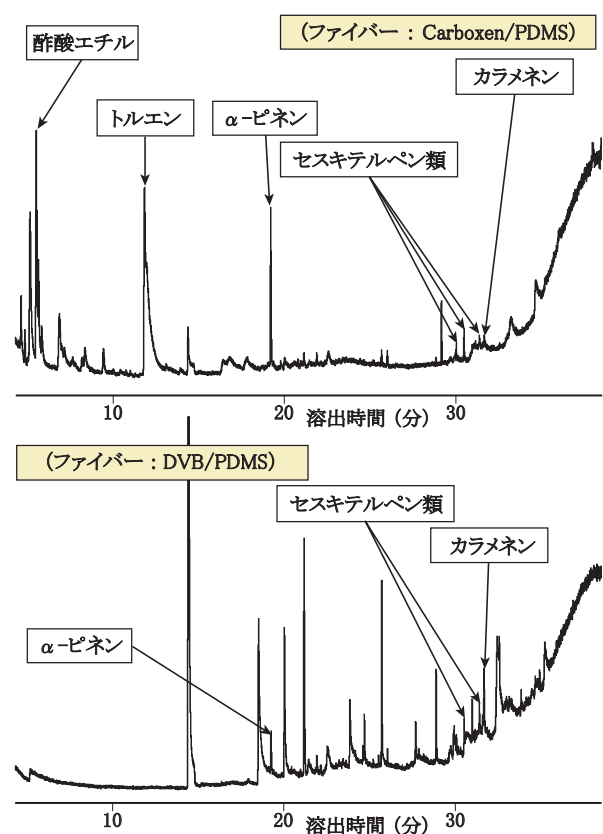


図7 講堂客室入口前の空気試料分析データ

特集：環境技術

は、逆に客室入口前のほうが、検出強度が高かった。また、1-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノールは客室内でのみ検出された。このように、においが異なる箇所において本法で分析を行えば、揮発性物質に関して異なるデータが得られることがわかった。また、駅で採取した真菌が放出する揮発性物質の分析にも本法を応用した。その結果、真菌が様々な揮発性物質を放出し¹²⁾、真菌種が異なると検出される物質も異なることを確認した。

SPME-GCMS法では、採取した空気の容積を知ることができず、測定対象物質の標準ガス(濃度既知のガス)を調製することが非常に難しいため、物質の濃度を求めることが難しいという一面をもっているが、今回の結果から、本法が現場空気の試料採取及び定性分析に向いていることが確認された。

さらに、本法の将来的な展開を考えると、

- (1) 同時に多数の地点にファイバーを設置してそのデータを比較し、においに関わる物質の発生源を追究する。
- (2) 同じ地点のデータの経時変化を追跡し、ある特定の物質の検出強度がどのように変化するかを調べる。といった応用も可能である。

これらを踏まえ、今後は、駅や車両などの鉄道現場において、本法を用いて空気質の分析を行い、においの原因となる物質を追究し、その検出強度の経時変化等を追跡する予定である。また、現場で検出した揮発性物質と真菌が放出する揮発性物質との照合を行い、真菌が関わっているにおいの原因物質を追究することも考えている。試料採取や分析の条件についてもさらに検討を重ね、分析系のブラッシュアップを図っていきたい。

4. まとめ

空気中のおい原因とみられる揮発性物質の分析手法として、SPME-GCMS法を考え、その分析条件の検討と現場適用性の確認を行った。分析条件については、SPMEファイバーの種類、現場での曝露時間、設置高さの検討を行い、最適な条件を決定した。

次に、現場適用性を確認するため、決定した条件において、総研講堂の空気質の分析を行った。その結果、においが異なる箇所で採取した試料からは、異なる分析データが得られたことなどから、本法が現場に向けた空気試料の採取・分析手法であることが確認された。

謝辞

本研究を行うに当たり、SPMEファイバーを用いた分析法につき、貴重なご助言を頂いた松村年郎博士(前・東京顕微鏡院、現・日本大学理工学部)に感謝申し上げます。

なお、本研究の一部は、国土交通省の補助金を受けて実施した。

文献

- 1) 川崎たまみ, 京谷隆, 潮木知良, 藤浪浩平, 早川敏雄: 駅構内の空気質に与える微生物の影響評価, 鉄道総研報告, Vol. 22, No. 5, pp.35-40, 2008
- 2) 川崎たまみ, 京谷隆, 潮木知良, 早川敏雄: 鉄道駅の衛生環境について—旅客意識と微生物量の実態—, 第79回日本産業衛生学会講演集, p.800, 2006
- 3) 川崎たまみ, 京谷隆, 潮木知良, 早川敏雄: 鉄道駅の衛生環境について—旅客意識と微生物量の実態(その2)—, 第80回日本産業衛生学会講演集, p.522, 2007
- 4) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会: 有害大気汚染物質測定の実際, 財団法人日本環境衛生センター, 2000
- 5) Tuduri, L., Desauziers, V., and Fanlo, J.L., "Dynamic versus static sampling for the quantitative analysis of volatile organic compounds in air with polydimethylsiloxane-Carboxen solid-phase microextraction fibers," *Journal of Chromatography A*, Vol. 963, pp.49-56, 2002.
- 6) Fiedler, K., Schutz, E., and Geh, S., "Detection of microbial volatile organic compounds (MVOCs) produced by moulds on various materials," *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, Vol. 204, pp.111-121, 2001.
- 7) Jeleń, H. and Wąsowicz, E., "Application of Solid Phase Microextraction (SPME) for the determination of fungal volatile metabolites," *Progress in Biotechnology*, pp.369-377, 2000.
- 8) Nilsson, T., Larsen, T.O., Montanarella, L., and Madsen, JØ., "Application of head-space solid-phase microextraction for the analysis of volatile metabolites emitted by *Penicillium* species," *Journal of Microbiological Methods*, Vol. 25, pp.245-255, 1996.
- 9) Schleibinger, H., Laussmann, D., Brattig, C., Mangler, M., Eis, D., and Ruden H., "Emission patterns and emission rates of MVOC and the possibility for predicting hidden mold damage?," *Indoor Air*, Vol. 15, pp.98-104, 2005.
- 10) Fischer, G. and Dott, W., "Relevance of airborne fungi and their secondary metabolites for environmental, occupational and indoor hygiene," *Archives of Microbiology*, Vol. 179, pp.75-82, 2003.
- 11) Wessén, B. and Schoeps, K.O., "Microbial volatile organic compounds-what substances can be found in sick buildings?," *The Analyst*, Vol. 121, pp.1203-1205, 1996.
- 12) 京谷隆, 川崎たまみ, 潮木知良, 李憲俊, 早川敏雄: 鉄道駅で採取された真菌が発生するにおい物質のSPME-GCMS法による分析, 第80回日本産業衛生学会講演集, p.523, 2007