

## 多孔質材料のにおい等の揮発成分の保持能力

山口 情\*<sup>1</sup>

前田 一輝\*<sup>2</sup>

三田 好明\*<sup>1</sup>

### 【要 旨】

多孔質材料に揮発成分を吸着させ、開放空間に一定時間静置後にどの程度揮発成分を脱着するかを調べ、結果から減少傾向を予測することができた。また、市販のシリカゲルを用いて、揮発成分を任意のタイミングで脱着させることで、間接的に大気中の揮発成分を分析することが可能であることを確認した。

### 1 はじめに

シリカゲルや活性炭のような多孔質材料は、内部に微細な構造を多数持ち、その大きな表面積により物質を物理的に吸着する性質を持っている。これらの性質は、一般的には食品の乾燥や、空間の脱臭を目的として利用されており、工業的には、触媒と組み合わせることで、化学合成などにも活用されている。

本研究では、多孔質材料の保持能力に着目して、開放空間環境下で一定時間静置した後の多孔質材料から放出される（脱着する）、成分量を比較しその傾向を調べた。

また、シリカゲルに密閉空間中の揮発成分を吸着・保持させ、任意のタイミングで脱着させることで、間接的に密閉空間中の揮発成分の分析が可能か検証した。

### 2 実験方法

#### 2.1 開放環境静置後の脱着傾向について

##### 2.1.1 試料準備

多孔質材料に吸着させる物質として、市販のア

ロマオイルをエタノールで 100 倍希釈したものを用了。多孔質材料はシリカゲル、活性炭 A、活性炭 B とした。シリカゲルは A 型を用了。活性炭 A は破碎された粒状、活性炭 B はペレット状に成型されているものを用了。

各多孔質材料を 100 倍希釈したアロマオイルに浸し、24 時間以上静置することで揮発成分を吸着させた。

揮発成分を吸着させた各多孔質材料の重量を量り、蓋のないガラス瓶に移し替え、恒温槽（エスペック（株） PL-4K/P 計装）に静置した。恒温槽は室内環境を想定した温度 25℃ の設定と温度 50℃、温度 0℃ の設定の 3 通りとした。時間毎の変化を見るために静置時間は 1 時間、5 時間、24 時間とした。規定の静置時間を経過したものはヘッドスペースサンプラー専用のバイアル瓶に封入して試料とした。

##### 2.1.2 分析方法

分析にはガスクロマトグラフ質量分析装置（（株）島津製作所製 GCMS-QP2020 NX）を用了し、導入装置は、ヘッドスペースサンプラー（（株）島津製作所製 HS-20）を用了した。カラムは DB-WAX（長さ 60m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 $\mu$ m）を用了した。その他の分析条件は表 1 に示す。

\*1 中丹技術支援室 副主査

\*2 中丹技術支援室 主任研究員

表1 開放環境静置後の多孔質材料の分析条件

HS-20	GC	MS
モード : ループ	注入モード : スプリット	イオン源温度 : 200.00 °C
分析モード : コンスタント	制御モード : 線速度	インジェクション温度 : 230.00 °C
オープン温度 : 100.0 °C	圧力 : 117.6 kPa	開始時間 : 2.00分
サンプルライン温度 : 150.0 °C	全流量 : 14.0 mL/分	終了時間 : 22.00分
トランスファーライン温度 : 150.0 °C	カラム流量 : 1.00 mL/分	測定モード : スキャン
マルチジグレーション回数 : 1	線速度 : 25.7 cm/秒	イベント時間 : 0.30秒
バイアル加圧用ガス圧力 : 141.0 kPa	パージ流量 : 3.0 mL/分	スキャン速度 : 1250
バイアル保温時間 : 5.00 min	スプリット比 : 10.0	開始m/z : 50.00
バイアル加圧時間 : 0.50 min	カラム : DB-WAX(60m×0.25mm I.D., film:0.25 μm)	終了m/z : 400.00
加圧平衡化時間 : 0.10 min	カラム温度	
ロード時間 : 0.50 min	50.0°C(1.00min)→5.00°C/min→150.0°C(1.00min)	
ロード平衡化時間 : 0.10 min		
注入時間 : 1.00 min		
ロードフラッシュ時間 : 1.00 min		

## 2. 2 大気中の揮発成分の分析について

### 2. 2. 1 試料準備

2. 1で使用したのと同じアロマオイルとシリカゲルを用いた。

エタノールで 100 倍に希釈したアロマオイルを入れたシャーレを、チャック付きのビニール袋に設置して、揮発成分が大気中に存在する環境とした。

上記のアロマオイルの揮発成分が充満したチャック付きのビニール袋に、シリカゲルを投入し、24 時間静置後、重量を計測してヘッドスペースサンプラー専用バイアル瓶に封入し、試料とした。

また遠隔地で揮発成分を採取して分析することを想定した試料として、シリカゲルに揮発成分吸着後、密閉容器に常温下で 24 時間保存し、ヘッド

スペースサンプラー専用バイアル瓶に移し替えた試料を作製した。

標準試料として、エタノールで 1,000 倍希釈したアロマオイル (2μL, 5μL, 7μL の 3 種類) を用意した。

### 2. 2. 2 分析方法

シリカゲルに吸着した揮発成分の総量を求めるために、Multiple Headspace Extraction (MHE) 法を用いた。MHE 法は同じバイアル瓶を連続して分析し、各成分のピーク面積の減衰傾向から総量を推定する手法<sup>1)</sup>で、本研究では連続分析回数を 3 回とした。

分析にはガスクロマトグラフ質量分析装置 ((株)島津製作所製 GCMS-QP2020 NX) を使用し、導入装置は、ヘッドスペースサンプラー ((株)島津製作所製 HS-20) を使用した。カラムは DB-

表2 大気中の揮発成分を吸着したシリカゲルの分析条件

HS-20	GC	MS
モード : ループ	注入モード : スプリット	イオン源温度 : 200.00 °C
分析モード : MHE	制御モード : 線速度	インジェクション温度 : 230.00 °C
オープン温度 : 70.0 °C	圧力 : 117.6 kPa	開始時間 : 8.00分
サンプルライン温度 : 150.0 °C	全流量 : 14.0 mL/分	終了時間 : 30.00分
トランスファーライン温度 : 150.0 °C	カラム流量 : 1.00 mL/分	測定モード : スキャン
マルチジグレーション回数 : 1	線速度 : 25.7 cm/秒	イベント時間 : 0.30秒
バイアル加圧用ガス圧力 : 141.0 kPa	パージ流量 : 3.0 mL/分	スキャン速度 : 1250
バイアル保温時間 : 30.00 min	スプリット比 : 10.0	開始m/z : 50.00
バイアル加圧時間 : 0.50 min	カラム : DB-WAX(60m×0.25mm I.D., film:0.25 μm)	終了m/z : 400.00
加圧平衡化時間 : 0.10 min	カラム温度	
ロード時間 : 0.50 min	50.0°C(1.00min)→5.00°C/min→150.0°C(1.00min)	
ロード平衡化時間 : 0.10 min		
注入時間 : 1.00 min		
ロードフラッシュ時間 : 1.00 min		

WAX (長さ60m、内径0.25mm、膜厚0.25 $\mu$ m)を使用した。その他の装置の分析条件は表2に示す。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 開放環境静置後の脱着傾向について

温度0 $^{\circ}$ C、25 $^{\circ}$ C、50 $^{\circ}$ Cの各条件の恒温槽に1時間、5時間、24時間静置したシリカゲル、活性炭A及び活性炭Bをヘッドスペース法で分析して得られたクロマトグラムをそれぞれ図1に示す。また各クロマトグラムの主な成分である $\alpha$ -Pinene、D-Limonene、Eucalyptolのピーク面積を静置時間に対してプロットしたものを図2に示す。

シリカゲルからは各条件の1時間静置、5時間静置、24時間静置のいずれにおいても $\alpha$ -Pinene、D-Limonene、Eucalyptolが検出された。いずれの環境下においても、5時間経過までに急激にピーク面積が減少していた。25 $^{\circ}$ C及び50 $^{\circ}$ C環境下では、5時間静置と24時間静置のピーク面積はわずかに逆

転していた。使用したシリカゲルはある程度粒径がそろっているものの、形状や表面積に差があるため、これに起因する誤差が生じたと考えられる。図2に示したとおり時間経過ごとのピーク面積の変動は、累乗近似の相関が良く、減少の傾向が予測できた。

活性炭Aおよび活性炭Bについては、1時間静置後にわずかにピークが確認される成分もあるが、5時間静置後以降の試料ではピークが確認できなかった。シリカゲルは極性吸着剤である一方、活性炭は非極性吸着剤<sup>2)</sup>であるため、極性のある揮発成分の吸着が十分にされなかったためと考えられる。

#### 3.2 大気中の揮発成分の分析について

シリカゲルと24時間密閉容器で保存後のシリカゲルの1~3回目のクロマトグラムを図3に、標準試料2 $\mu$ L、5 $\mu$ L、7 $\mu$ Lの1~3回目のクロマトグ

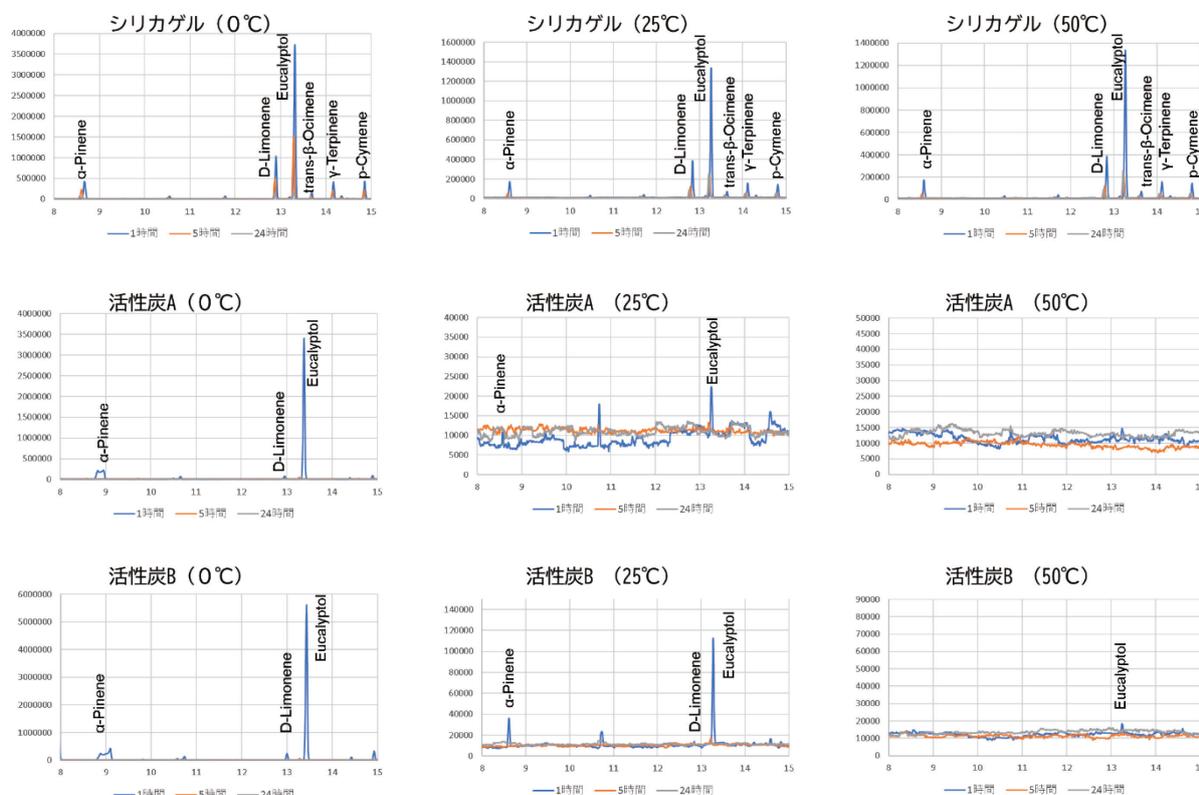


図1 クロマトグラム (シリカゲル、活性炭Aおよび活性炭Bの各温度条件)

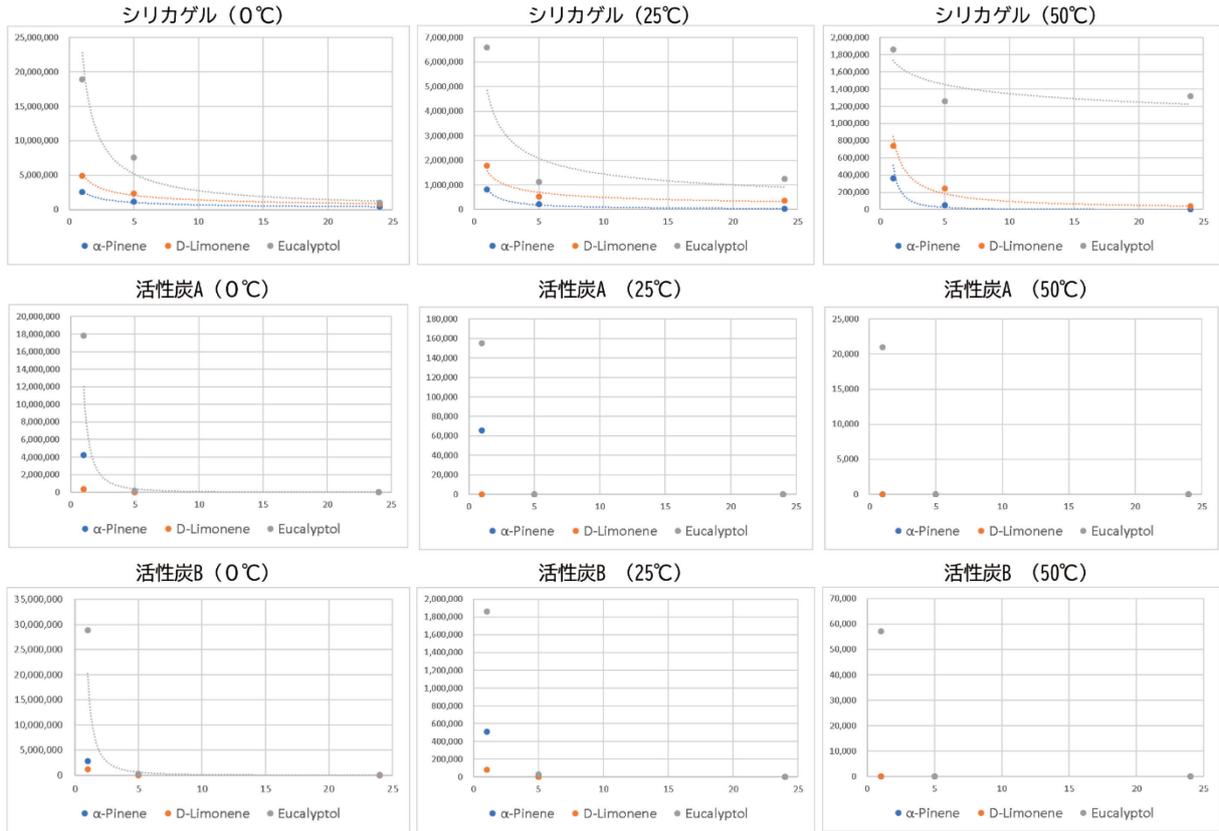


図2 静置時間ごとの各多孔質材料から脱着した $\alpha$ -Pinene、D-Limonene、Eucalyptol のピーク面積

ラムを図4に示し、そのクロマトグラムの主な成分 ( $\alpha$ -Pinene、D-Limonene、Eucalyptol、 $\gamma$ -Terpinene、p-Cymene) の検量線をそれぞれ図5に示す。この検量線を使用して求めた含有量及び減少率を表3に示す。なお標準試料の各成分の含有量は、クロマトグラムで検出したピークの面積百分率で算出した値としている。

採取直後のシリカゲルからは、主な成分として

$\alpha$ -Pinene、D-Limonene、Eucalyptol、 $\gamma$ -Terpinene、p-Cymeneなどが検出された。標準試料で検出されたLinaloolやLinalyl acetateは見られず、シリカゲルへの吸着のしやすさは各成分で異なるようであった。 $\alpha$ -Pinene、D-Limonene、Eucalyptol、p-Cymeneは分析を繰り返すごとにピーク面積の減少が確認できたが、 $\gamma$ -Terpineneのみ2回目と3回目のピーク面積に逆転がみられ、

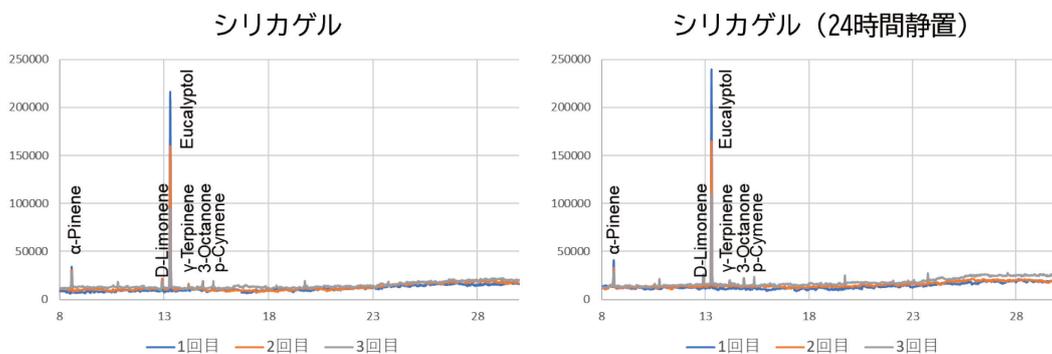


図3 クロマトグラム (シリカゲル、シリカゲル (24時間静置))

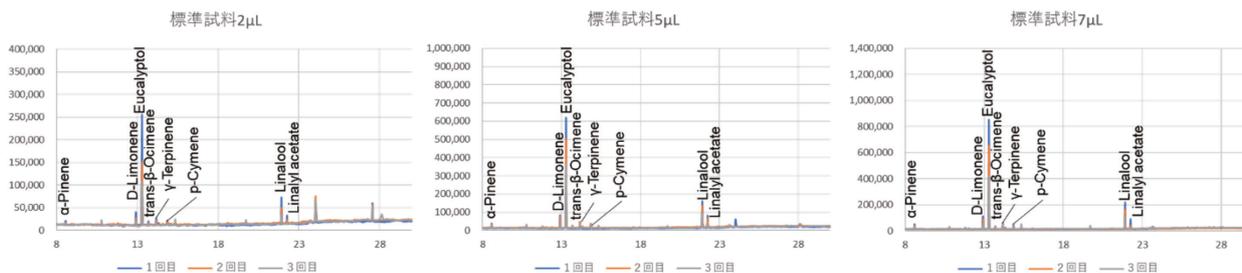


図4 クロマトグラム (標準試料 (2μL、5μL、7μL))

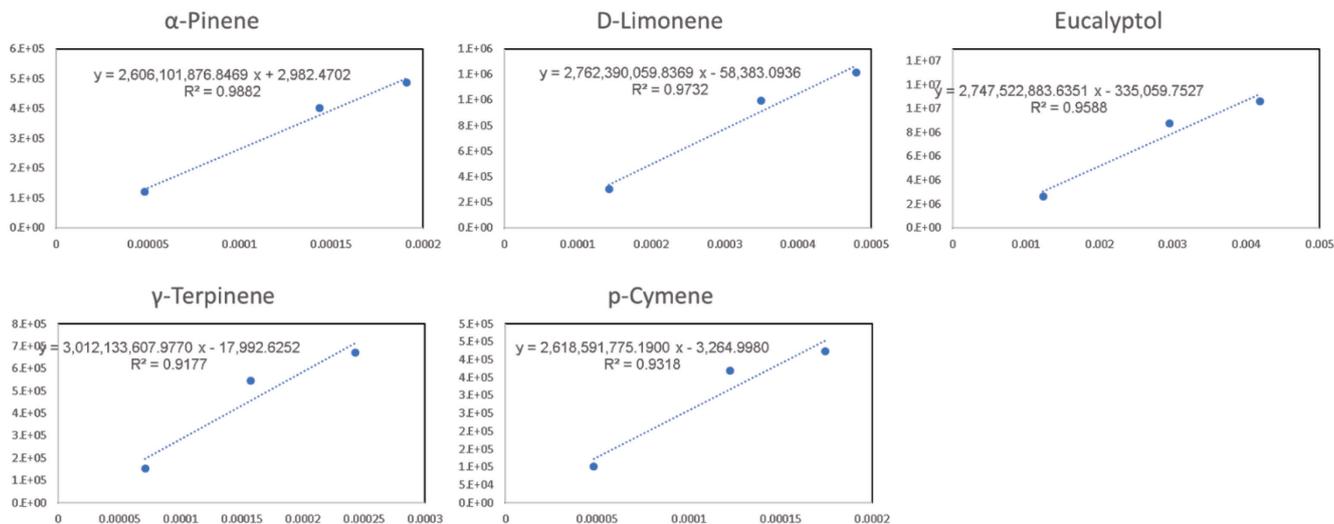


図5 標準試料で作成した各成分の検量線

表3 シリカゲルの残留揮発成分量と減少率

	シリカゲル (μL/g)	シリカゲル (24時間後) (μL/g)	減少率(%)
α-Pinene	0.158	0.153	3.16%
D-Limonene	0.094	0.092	2.13%
Eucalyptol	0.997	0.987	1.00%
p-Cymene	0.071	0.056	21.13%

定量ができなかった。他の成分と比較して、ピークが小さいため、ベースラインの影響を大きく受けており、誤差が大きくなったと考えられる。

24 時間密閉容器で常温保存したシリカゲルと採取直後のシリカゲルを比較すると、α-Pinene、D-Limonene、Eucalyptol は減少率が1～3%程度であり、常温下での24 時間保存後であっても密閉保存状態であれば、十分保持されていることが分かった。p-Cymene のみ 20%強の減少率となり他の成分とは傾向が異なった。γ-Terpinene と同じく、

ピーク面積が小さいために誤差が生じている可能性がある。

#### 4 まとめ

開放空間環境下に一定時間静置後の多孔質材料から脱着する揮発成分を分析することで、脱着傾向が確認できた。活性炭はシリカゲルと比較して、本研究で対象とした揮発成分をほとんど吸着しなかった。これは主に極性の有無に起因していると考えられる。

多孔質材料に吸着させた大気中の揮発成分を対象とした方法を検討し、市販のシリカゲルであっても分析が可能であることが示唆された。また、密閉容器に保存することで採取後時間が経過しても分析が可能であることがわかった。ただし、Linalool や Linalyl acetate などの標準試料に存

在していた成分は確認できず、揮発成分ごとに吸着のしやすさが異なるため、大気そのものを分析した結果とは異なることに留意が必要であった。

**(参考文献)**

- 1) 石井 寿成 : MHE 法による UV 硬化樹脂中の残留モノマーの定量分析,[https://www.an.shimadzu.co.jp/aplnotes/gcms/an\\_01-00174-jp.pdf](https://www.an.shimadzu.co.jp/aplnotes/gcms/an_01-00174-jp.pdf)
- 2) 西口 毅, 小川 治雄 : シリカゲルとその働き, 化学と教育 47 巻 9 号, p588-591