

共同プロジェクト研究（実用化開発）  
〔研究論文〕

## 尿より蒸散するホルムアルデヒドを検知する分析チップの 画像解析についての研究

丸尾 容子<sup>1)</sup>, 岡澤 宏樹<sup>1)</sup>, 佐藤 友紀<sup>1)</sup>,  
石垣 陽<sup>2)</sup>, 佐藤 雅俊<sup>3)</sup>

Measurement of the evaporated formaldehyde from urine using RGB image  
analysis of developed analytical chip

Yasuko Y. MARUO<sup>1)</sup>, Hiroki OKAZAWA<sup>1)</sup>, Yuki SATO<sup>1)</sup>,  
Yang ISHIGAKI<sup>2)</sup>, Masatoshi SATO<sup>3)</sup>

### Abstract

Formaldehyde is one kinds of VOCs that are classified in environmental pollutants, mainly in indoor environment. Formaldehyde is also reported to be contained in urine of cancer patients at a higher concentration than healthy humans. We have already developed the analytical chip for measuring indoor air's formaldehyde concentration. In this work, we applied to measure the formaldehyde concentration evaporated from urine using the developed analytical chip. Since the analytical chip changes its spectrum in the visible region when exposed to formaldehyde, RGB image analysis was used to calculate the formaldehyde concentration. Finally, we developed an application that can calculate the formaldehyde concentration by acquiring images of the analytical chip, and that runs on an Android terminal.

### 1 はじめに

現在, ヒトの呼気などから発せられる生体ガスは特定の疾病との関係が報告され<sup>[1]</sup>, その簡易分析方法は予防医学の面で注目を集めている。予防医学や生活習慣病の管理などでは, 今までも簡易分析手法としてセンサや小型の測定器が用いられてきた。しかしそれらの多くは侵襲的手法でヒトに負担をかけるものであり, 小型分析器ではあるがそれほど安価なものではない。従って非侵襲の方法で, しかも家庭で手軽にできる簡易分析方法が

- 
- 1) 東北工業大学  
Tohoku Institute of Technology
  - 2) 電気通信大学  
The University of Electro-Communications
  - 3) ヤグチ電子工業  
Yaguchi Electric Corp.

求められている。分析の対象となる生体ガスの種類は揮発性有機物や一酸化窒素などの無機化合物等様々である。その中で、シックハウス症候群の原因物質の一つとされるホルムアルデヒドについて、前立腺癌患者や膀胱癌患者の尿に多く含まれるという報告がある<sup>[2]</sup>。当研究室では室内環境測定用に比色式ホルムアルデヒド分析チップを開発してきた<sup>[3, 4]</sup>。そこで本研究において、この分析チップを用いて溶液より蒸散されるホルムアルデヒドを検出しホルムアルデヒド溶液の濃度を算出可能な実験系の考案を行なった。さらに、この比色式ホルムアルデヒド分析チップの色を画像により解析可能なプログラムの作製を行い、アンドロイド端末上で画像取得と濃度の算出が可能なアプリケーションの開発を行なった。

## 2 実験及び方法

### 2.1 ホルムアルデヒド分析チップ

ホルムアルデヒド分析チップは本研究室に於いて開発されてきたものである<sup>[3, 4]</sup>。平均孔径4nmの無色透明の多孔質ガラスを基板として用い、その孔内で $\beta$ -ジケトンとホルムアルデヒド及びアンモニウムイオンの反応により生成するルチジン誘導体の412nm吸光度変化を分光計により測定しホルムアルデヒド濃度に変換するものである。 $\beta$ -ジケトンとアンモニウムイオンは可視領域に吸収を持たず、ルチジン誘導体は可視領域の412nmに吸収極大を持つため、ルチジン誘導体の生成に伴って、無色透明の分析チップは黄色に着色される。そのため分析チップは比色式で、画像解析や目視により分光計より精度は落ちるが、濃度換算が可能という特徴を持つ。

### 2.2 溶液より発生するホルムアルデヒドの簡易検出方法と画像取得

ホルムアルデヒドは室温に於いても高い飽和蒸気圧を持つ低分子量のアルデヒドであるため、気液平衡を用いて溶液より発生するホルムアルデヒドの濃度を計測する方法を考案した。考案した測定系は2.5Lのプラスチックボックス内に、開口部をメンブレンフィルターで覆い、ホルムアルデヒド溶液25mLが入った小型のボトルと、前面が大気に暴露される構造を持つプラスチックホルダーに収納された分析チップを入れ、任意の時間静置する系である。この系を用いて実験を行なった。実験時外気温の計測も同時に行なった。暴露前後の分析チップの412nmの吸光度変化量を、分光光度計を用いて測定した。また、分析チップを図1に示すカラーチャートのNo.2の位置に置いて、画像を取得した。その後画像のRGB解析を行い吸光度との対応を検討し、RGB値より吸光度及びホルムアルデヒド濃度を算出する方法を導き出し、アンドロイド端末上で動作する濃度を算出するソフトウェアを作製した。写真撮影用台紙のNo.0, No.1, No.3は画像取得時の照明状態などを補正するためのもので、色画用紙の赤、黒、黄である。No.4からNo.7は分析チップの色変化に近い黄色のグラデーションを示す色であり、これにより検量線を作製して、分析チップの

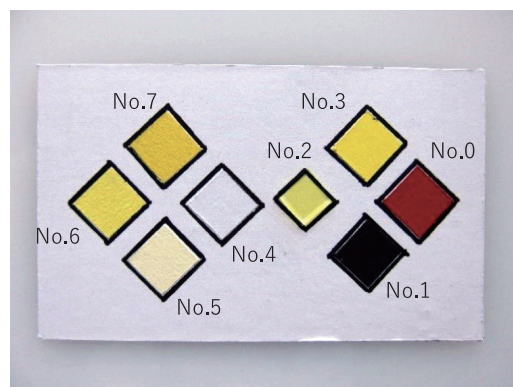


図1 画像解析に用いるカラーチャート

RGB 解析値を検量線に当てはめ、濃度を算出する方法を考案し、ソフトウェアに反映した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 気液平衡によるホルムアルデヒド溶液濃度の算出

外気温が25℃において、溶液濃度0.654mmol/Lのホルムアルデヒド溶液を用いた時の吸光度変化量と曝露時間の関係を図2に示す。予備実験により溶液濃度0.654mmol/Lの場合、平衡に達する気相でのホルムアルデヒド濃度は65ppbであることが明らかになっている。曝露時間が1時間以上では曝露時間と吸光度変化量に直線関係があることが示された。曝露時間が1時間未満では、ボックス内での気液平衡が成立していないため直線関係は成り立たないと考えられる。

図3には外気温が25℃において、ホルムアルデヒド溶液濃度と吸光度変化量の関係を示す。曝露時間は5時間に固定した。これら図2及び図3に示した結果により、考案した測定系を用いて、外気温を25℃に設定することでホルムアルデヒド溶液濃度が測定できることが明らかになった。

曝露時間5時間の時、吸光度変化量よりホルムアルデヒド溶液濃度を求める式は(1)式で表される。

$$[HCHO]_t = 2.90 \times \Delta Abs_{412} \quad (1)$$

ここでは $[HCHO]_t$ ホルムアルデヒド溶液の濃度 (mmol/L),  $\Delta Abs_{412}$ は分析チップの曝露前後における412nmの吸光度の差である。

#### 3.2 画像解析によるホルムアルデヒド溶液濃度の算出

分析チップはホルムアルデヒドに曝露され、ホルムアルデヒドと反応するとルチジン誘導体が生成し黄色に着色する。そこで、曝露前の透明な分析チップと、曝露後の黄色の分析チップの画像をデジタルカメラで取得し、RGB解析を行った。結果を図4に示す。曝

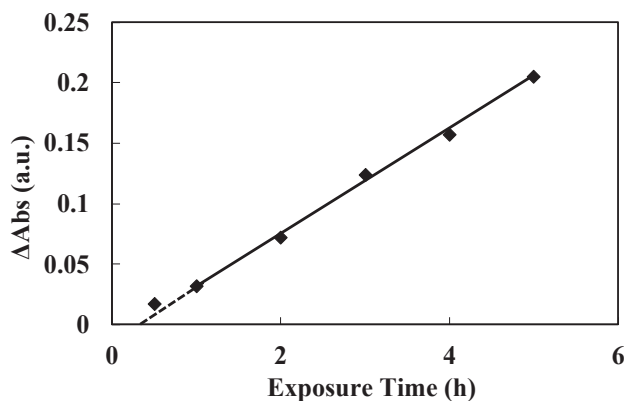


図2 曝露時間と吸光度変化量の関係

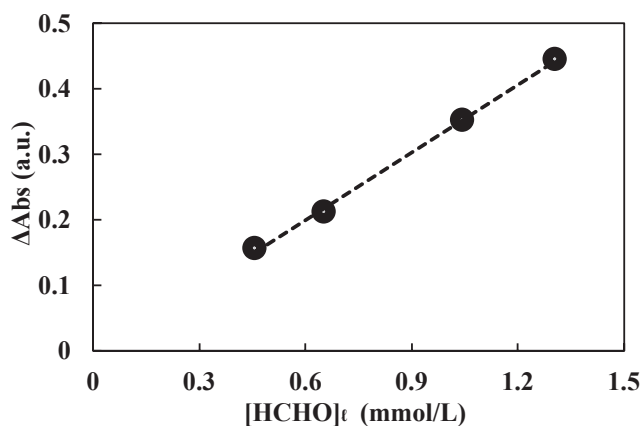


図3 ホルムアルデヒド溶液濃度と吸光度変化量の関係 (曝露時間: 5時間)

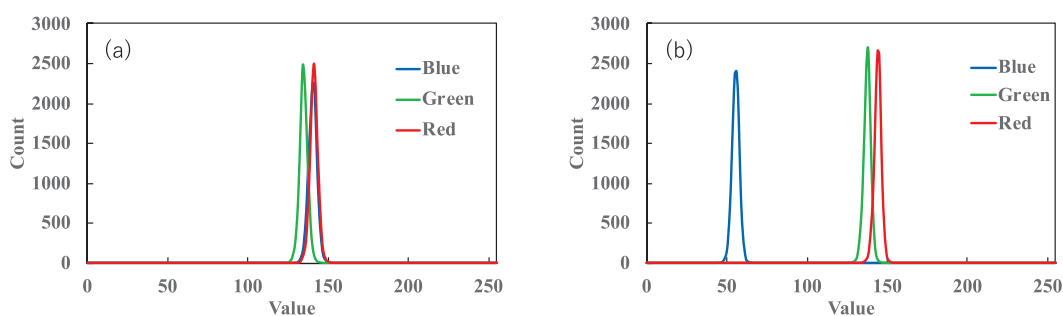


図4 分析チップ画像のRGB解析結果  
(a)：曝露前, (b)：曝露後

露前の透明なチップのRGBの階調値はほとんど同じ値を示すが、黄色に着色したチップはB値が減少することが明らかになった。そこで曝露条件が異なり、吸光度の異なる分析チップの画像を取得し、吸光度とB/R値の相関を検討した。結果を図5に示す。この結果より分析チップの画像を解析することで吸光度の計算が可能であり、この結果と(1)式を用いることで曝露ホルムアルデヒド溶液濃度が算出できることが明らかになった。

分析チップ画像のB/R値(B階調値とR階調値の中央値の比)と吸光度の関係は(2)式で表される。

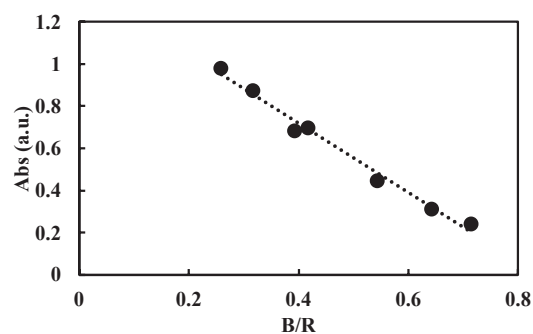


図5 分析チップ画像のRGB値と吸光度の関係

$$Abs_{412} = -1.64 \times (B/R) + 1.38 \quad (2)$$

ここで $Abs_{412}$ は分析チップの412nmの吸光度、 $B/R$ はRGB解析を行なった時のB階調値とR階調値の中央値の比を表す。

### 3.3 画像解析によるホルムアルデヒド溶液濃度の算出のアプリケーション

式(1)及び(2)に示された条件を組み込んで、アンドロイド端末の内蔵カメラを用いて画像を取得し、濃度を算出するアプリケーションソフトを製作した。画像取得後のソフト画面を図6に示す。実験方法のところで述べたように、撮影条件補正のため赤、黒、黄、白の参照色、及び黄色のグラデーションの参照色を配置したカラーチャート上に分析チップを置き、画像を取得すると自動で各色を判別し、緑の四角で表示する。緑の四角が各々の色と一致していることにより、判別が正常になされたことを確認できるようになっている。このようなアプリ



図6 開発したアプリケーションソフトの画面

ケーションを用いることで、分光光度計を所有しなくとも家庭等の個人レベルの現場で分析チップを用いてホルムアルデヒド溶液濃度の概算値を算出可能であり、家庭でできる健康管理に有効に用いることが出来ると考えられる。

#### 4 まとめ

尿より蒸散するホルムアルデヒドは、癌などの疾病のマーカーとなりうる化学物質であるためその簡易分析方法の開発が期待されている。そこで研究室で開発した分析チップを用いて、ホルムアルデヒド溶液と分析チップをプラスチックボックス内に任意時間静置し、気液平衡を用いることでホルムアルデヒド溶液濃度を算出する実験系を考案した。外部温度を25℃に保ち、曝露時間を5時間とすることで、考案した実験系を用いてホルムアルデヒド溶液濃度を算出できることが明らかになり、算出式を導出した。また、分析チップはホルムアルデヒドとの反応により可視光領域でのスペクトルが変化し黄色に着色するため、分析チップの画像を取得し画像解析を行うことで吸光度に関連づけホルムアルデヒド溶液濃度を算出する方法について検討した。その結果分析チップの画像解析によりホルムアルデヒド溶液濃度が算出出来ることが明らかになり、算出式を導出した。最後にこれらの計算式を含むプログラムを製作し、アンドロイド端末上で動作し、画像取得によりホルムアルデヒド溶液濃度を算出するアプリケーションを開発し、動作を確認した。

#### 謝辞

本研究は、東北工業大学地域連携センターの地域・産学連携プロジェクト（実用化開発研究）の助成を受けてなされたものです。関係の方々に感謝いたします。

#### 参考文献

1. D. Smith, P. Spanel, *Analyst*, 132, 390-396 (2007).
2. P. Spanel, et al., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 13, 1354-1359 (1999).
3. Y. Y. Maruo, J. Nakamura, *Ana. Chim. Acta*, 702, 247-253 (2011).
4. Y. Y. Maruo, et al., *Talanta*, 74, 1141-1147 (2008).