

レボグルコサン測定方法
(誘導体化／GC-MS 法)

第 2 版

2019 年 5 月

レボグルコサン測定方法（誘導体化／GC-MS 法）

目 次

| | |
|--|----|
| 1. 概要..... | 1 |
| 2. 装置及び器具..... | 2 |
| 2.1 抽出に用いる装置、器具..... | 2 |
| 2.2 誘導体化に用いる装置、器具..... | 2 |
| 2.3 分析装置..... | 3 |
| 3. 試薬..... | 3 |
| 4. 試験液の調製..... | 5 |
| 4.1 抽出操作..... | 5 |
| 4.2 誘導体化..... | 5 |
| 4.3 ブランク試験の試験液の調製..... | 6 |
| 4.4 二重測定試験の試験液の調製..... | 6 |
| 5. 試験操作..... | 6 |
| 5.1 分析条件の設定と機器の調整..... | 6 |
| 5.2 試料の分析..... | 8 |
| 5.3 検量線の作成..... | 8 |
| 6. 濃度の算出..... | 9 |
| 7. 精度管理..... | 10 |
| 7.1 検出下限値、定量下限値の測定..... | 10 |
| 7.2 操作ブランク値の測定..... | 11 |
| 7.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正..... | 11 |
| 7.4 二重測定..... | 13 |
| 7.5 装置の感度変動..... | 14 |
| 7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認..... | 17 |
| 8. 参考文献..... | 17 |

レボグルコサン測定方法（誘導体化／GC-MS 法）

1. 概要

この測定方法はフィルタに採取した PM_{2.5} 試料を使用して、PM_{2.5} に含まれるレボグルコサンを測定する方法である。

PM_{2.5} の発生源は多岐にわたるため、効果的な発生源対策のためには発生源の指標となる物質、元素を定量し、その地域における発生源の寄与割合を推計することが必要となる。個別の発生源からはそれぞれ特徴的な指標物質、指標元素が排出されることがある。

レボグルコサンはそのような指標物質の一つであり、植物を構成するセルロースが熱分解するとき生成するため、バイオマス燃焼の良い指標とされる¹⁻⁶。したがって、PM_{2.5} の成分分析と同時にレボグルコサンを分析することでバイオマス燃焼の寄与割合を推計できる可能性がある。近年、大気中の OH ラジカルとの反応により寿命が比較的短いことが指摘された⁷が、排出ファクターが大きく、大気エアロゾル中の存在量も多いためバイオマス燃焼由来の良い指標であることは間違いない。

一方で、レボグルコサンのように粒子として大気中に排出される物質以外に、人為起源や自然起源の VOC から大気中の反応によって二次生成する有機成分も数多く存在する。様々な発生源に対応した二次生成の指標となる有機成分が特定されつつあり、PM_{2.5} からの検出例も増えてきている。一例として、光化学反応の指標としてジカルボン酸（ただし直接排出もある）、 α -ピネンに由来するピノン酸などがある⁸⁻¹²。

本測定方法は、フィルタ上に捕集した PM_{2.5} に含まれる有機粒子を有機溶媒（ジクロロメタン／メタノール）で抽出し、*N,O*-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミドで誘導体化して、GC-MS で分析する方法である。この方法ではレボグルコサンの他にも官能基にヒドロキシ基やカルボキシ基等をもつ多くの有機物が検出される¹³⁻¹⁶。測定対象としたレボグルコサンについては、複数の試験機関による検証試験で一定の精度が得られることが確認されている。（注 1）

レボグルコサンの測定では、本測定方法のような誘導体化による方法のほかに、液体クロマトグラフ質量分析計により定量する方法などが報告されているが、本測定方法では一般に広く普及している誘導体化－GC-MS による方法を検証し、採用した。（注 2）

（注 1）本測定方法は、前処理操作において、誘導体化効率の低下や操作中の損失等がありうることから、事前に回収率等を確認することが必要である。大気試料では、誘導体化試薬と反応する有機成分や水分が存在しているため目的物質の誘導体化を妨害する可能性もあるので、回収率を確認する際には、大気試料に標準物質等を添加して行う。

また、本測定方法で示した物質以外にも、さまざまな有機成分も同時に誘導体化して GC-MS で分析することは、原理的には可能であるが、これらに

ついて測定する場合には、回収率等を十分に確認してから適用すること。

なお、複数の分析機関による検証では、同時にコハク酸及びピノン酸も測定できることが確かめられている。コハク酸やピノン酸も含めた測定方法については、「一次発生及び二次生成有機粒子の指標物質の測定方法（平成 26 年、環境省大気環境課）」も参照のこと。本マニュアルと測定方法は同じである。

(注 2) 本測定方法は誘導体化-GC-MS 法を採用したが、それ以外の方法を否定するものではない。十分に検証された方法であれば、その方法で分析を行ってよい。また、本測定方法では誘導体化方法としてトリメチルシリル化を用いた分析条件を示しているが、その他の前処理条件や誘導体化方法で測定している研究例もある。

2. 装置及び器具

2.1 抽出に用いる装置、器具

前処理操作には次の装置を用いるが、同等と考えられるものは使用してよい。各器具等は適切に洗浄して使用する。

(1) カッター

(2) 超音波発生装置

(3) 試験管

共栓付またはねじ口のガラス製のもの。

(4) ガラス製シリンジ

(5) ディスクフィルタ

フィルタ部の材質が PTFE 製のもの。ディスクフィルタ全体からの対象物質の溶出を事前に確認し、洗浄を行う等適切な処理を行ったもの。

(6) 濃縮装置

ロータリーエバポレータまたは窒素ガス濃縮装置等。

2.2 誘導体化に用いる装置、器具

誘導体化操作では以下の装置を用いる。

(1) 反応用バイアル

ねじ口または共栓付でガラス製の密閉性のよいもの。セプタムを使用する場合、試料面が接する部分の材質は PTFE 製がよい。(注 3)

(2) マイクロシリンジ

容量 10 μ L、100 μ L、500 μ L 程度のもの。

(3) 恒温槽

70°C 程度の一定温度に制御できるもの。

(注3) 材質によっては、加熱時にセプタムに含まれる成分が溶出する可能性があり、GC-MS 分析の妨害となる。また、密閉性が悪いと誘導体化反応時の高温により気化した溶媒が損失する可能性がある。

2.3 分析装置

分析では以下の装置を用いる。

(1) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が 35～350℃であり、分析対象物質の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムが可能なものを用いる。

(2) キャピラリーカラム

内径 0.25～0.32 mm、長さ 25～60 m のキャピラリーカラムに膜厚 0.25 μm 以下の 5% フェニルメチルシリコーン等を化学結合させたものなどで、これと同等以上の性能を有するものを用いる。

(3) 試料導入部

試験液 1 μL 程度の大部分をカラムに入れられる構造のもので、パージ機能を有するもの。(注4)

(4) 質量分析計(検出器)

イオン化電圧 35～70 eV、電子イオン化法(以降 EI 法と省略)が可能で、スキャン検出法及び選択イオン検出法(以降 SIM (Selected Ion Monitoring) 検出法という)またはこれと同等の定量が可能なもの。

(5) オートサンブラ

1～2 μL を精度良く試料導入部に注入でき、かつ試料を汚染しないもの。

(6) マイクロシリンジ

容量 5 μL 或いは 10 μL 程度のもの。

(注4) 分析装置に導入する試験液には未反応の誘導体化試薬が残存し、試料導入部(注入口)やカラムへの汚染や劣化を起こす可能性がある。例えば試料注入からパージ開始までの時間を短くする(例えば1分)、パージ流量を増やす等、試料導入部内に残存する未反応試薬等を極力追い出す工夫をすればよい。

3. 試薬

大気浮遊粒子試料の抽出操作には次の試薬及び材料を用いる。

(1) ジクロロメタン、メタノール

残留農薬試験用などの純度の高いものを用いる。試験液の調製で用いる同液量を濃縮して GC-MS に注入した時、測定対象物質の保持時間にピークを与えない純度のものとする。

(2) ピリジン

特級試薬などの純度の高いものを用いる。

(3) ヘキサン

残留農薬試験用などの純度の高いものを用いる。分析操作に従って GC-MS に注入した時、測定対象物質の保持時間にピークを与えないものとする。

(4) 誘導体化試薬 (注 5)

N,O-ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (以下、BSTFA という) を使用する。クロロトリメチルシラン (以下、TMCS という) との混合液で市販されているものもあり、例えば次のようなものがある。

a: BSTFA + 10%-TMCS

b: BSTFA + 1%-TMCS (ピリジンも併用する)

(5) 標準物質

① 標準物質

レボグルコサンは純度 98%以上のものを用いる。

② 標準原液 (0.2 mg/mL) (注 6)

標準物質 10 mg を正確に秤量し、アセトニトリルに溶解して全量フラスコで 50 mL とする。

③ 標準溶液 (0.01 mg/mL)

標準原液を 5 mL 採取し、全量フラスコで 100 mL とする。

④ 内標準物質 (注 7)

レボグルコサン-¹³C₆またはレボグルコサン-*d*₇

⑤ 内標準原液 (0.1 mg/mL)

④の内標準物質の 10 mg をアセトニトリルに溶解し、100 mL に定容したもので、本溶液 10 μL 中には 1 μg の内標準物質が含まれる。

(注 5) ここで示した誘導体化試薬は最終的に試験液に残り、試料導入部等へ悪影響を与えることがある。10%-TMCS の誘導体化試薬では、1%-TMCS に比べてこの悪影響が起こりやすく、例えば、オートサンブラのシリンジ内部やプランジャに塩が析出し、プランジャの動作不良を起こす可能性がある。分析毎のシリンジの洗浄には、一種類の溶媒による洗浄だけでなく、極性の異なる複数の溶媒で行うほうがよい。一例としてジクロロメタン/メタノール (1:1) で洗浄した後、ヘキサンで洗浄する。

(注 6) 大気中のレボグルコサン等は、高濃度で検出されることもある。必要に応じて、これより高い濃度も調製する。また、高濃度で調製するときには溶解しやすいメタノールで希釈してもよい。ただし、メタノールは誘導体化試薬と反応するため、反応前に極力除く必要がある。

(注 7) 多成分の分析を行う場合、可能であれば、各分析対象物質に対応した安定同位体標識化合物 (炭素または水素) を使用すると、より精度よく分析で

きる。

4. 試験液の調製

4.1 抽出操作

- (1) 試料フィルタ（石英繊維フィルタ）の適量を切り取り、試験管（10 mL程度）に入れ、内標準原液10 μ L (1 μ g) を添加する。これに2 : 1 (v/v) ジクロロメタン／メタノールを加え、超音波発生装置内で15分間超音波をかけて対象物質を抽出する。加える抽出液量の例としては、直径47 mmフィルタの半分に対し5~10 mL程度である。
(注8)
- (2) この抽出液の全量または適量をガラス製シリンジで採取し、PTFE製フィルタを装着したディスクフィルタでろ過をする。
- (3) このろ液に、窒素ガスを穏やかに吹き付けて、ほぼ乾固するまで溶媒を揮散する。
(注9) (注10)

(注8) 炭素成分の測定には石英繊維製フィルタを使用するため、水溶性の有機物であるレボグルコサンも石英繊維製フィルタによる測定を想定し、マニュアル作成に関する検証試験も石英繊維製フィルタで実施している。PTFE製フィルタは、添加回収試験等を行い、回収率等を十分に検証したものであれば測定に使用できるが、フィルタ種類によってアーティファクトの影響が異なることから、石英繊維製フィルタによる測定値と一致しない可能性もあることに注意が必要である。

(注9) 飛沫や析出物が飛び散らないように注意して、穏やかに行う。

(注10) 抽出液量が多い場合には、ロータリーエバポレータ等の濃縮装置を併用してもよい。

4.2 誘導体化

- (1) 4.1の抽出液に誘導体化試薬として、次のa、bのどちらかを加え、ジクロロメタン／ヘキサン（1:1）を加えて全量を200 μ Lとする。（注11）（注12）
 - a: BSTFA + 10%-TMCS 50 μ L
 - b: BSTFA + 1%-TMCS 50 μ L及びピリジン10 μ L
- (2) 70°Cで2時間反応させて、レボグルコサン等の測定対象物質や内標準物質の誘導体化（トリメチルシリル化）を行う。
- (3) ジクロロメタン／ヘキサン（1:1）を200 μ L加え、GC-MS用の試験液とする。（注13）（注14）

(注11) TMCSは触媒としてBSTFAによる誘導体化を助けるが、1%-TMCSでは誘導体化が起こりにくい場合がある。本方法では、10%-TMCSを用いるか、1%-

TMCSの場合にはピリジンを加えて反応を助ける方法としている。とくに、大気中PM_{2.5}抽出液中には、BSTFAと反応する多種の有機成分や水分等が存在して対象物質とBSTFAとの反応を妨害することとなるので、注意が必要である。

(注12) 抽出液の濃縮操作により、最終的にはPM_{2.5}に含まれていた水分が残る。この水分の影響で、誘導体化試薬を入れた場合に、白い沈殿を生じる場合がある。

(注13) 誘導体化後の試験液には未反応の誘導体化試薬が残っており、GCへの注入により、シリンジやインサート及びカラムに悪影響を与える。そのため、ヘキサンによる希釈を行う必要があり、感度が許す範囲で希釈するとよい。その場合にはSIM検出も有効であるが、必ず複数の質量数でモニターする。

(注14) 試験液に沈殿物がみられることがあり、溶解性を高めるために、希釈溶媒をジクロロメタン/ヘキサン混合液とした。そのような問題が無ければ、ヘキサンのみで希釈してもよい。

4.3 ブランク試験の試験液の調製

トラベルブランク試験またはフィールドブランク試験を実施したフィルタ及び操作ブランクフィルタについて、それぞれ4.1及び4.2の操作をしてトラベルブランク用またはフィールドブランク用試験液及び操作ブランク用試験液を調製する。

4.4 二重測定試験の試験液の調製

試料と同一条件で試料採取したフィルタについて4.1及び4.2の操作を行って二重測定用試験液を調製する。

5. 試験操作

5.1 分析条件の設定と機器の調整

試験液中の対象物質の濃度に対して分析感度が十分であればスキャンモードでの分析が行える。適切な質量数を選択してマスクロマトグラムを得て、対象物質のピーク強度と内標準物質のピーク強度との比を求め、検量線から濃度を求める。以下に示す例は一般的な分析条件であり、これを参考に適宜設定すると良い。(注13)(注15)(注16)

(注15) 大気中には、BSTFAと反応する多種の物質が存在し、クロマトグラム上で多くのピークが見られる。スキャンモードで分析を行うことで、対象物質のピーク近傍に出現する妨害物質の影響をより正確に把握することができる他、大気中に存在する有機粒子の定性を行うことができ、これらも有用な情報となる。

(注16) PM_{2.5}の成分分析では、1枚のフィルタを多種の分析用に切り分けて使

用するため、最終試験液中の対象物質の濃度が低くなる可能性がある。その場合には SIM 検出も有効であるが、必ず複数の質量数でモニターする。

分離条件例①

カラム : 5%フェニルメチルシリコーンキャピラリーカラム
内径 0.25 mm, 長さ 60 m, 膜厚 0.25 μ m
カラム温度 : 60°C (1 min) \rightarrow (10°C/min) \rightarrow 200°C \rightarrow (5°C/min)
 \rightarrow 300°C (10 min)

分離条件例②

カラム : 5%フェニルメチルシリコーンキャピラリーカラム
内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μ m
カラム温度 : 80°C (5 min) \rightarrow (3°C/min) \rightarrow 200°C (2 min) \rightarrow (15°C/min)
 \rightarrow 300°C (25 min)

キャリアーガス : ヘリウム (流速約 1 mL/min)
注入方法 : スプリットレス (注入時間 1 min) (注 4)
注入量 : 1 μ L (注 17)
注入口温度 : 270°C
イオン化法 : EI 法
イオン化電圧 : 70 eV
イオン源温度 : 230°C
測定方法 : Scan 検出法
定量質量数と保持時間の例 (注 18)

: レボグルコサン誘導体化物 定量用質量数 : 333
保持時間 (分離条件例① : 19.73 min、分離条件例② 32.50 min)
レボグルコサン-*d*₇誘導体化物 定量用質量数 : 339、
保持時間 (分離条件例① : 19.69 min、分離条件例② 32.42 min)

(注 17) オートサンプラを使用して試験液を注入する場合、試験液の採取速度に注意する。最終試験液の希釈率が低い場合には試験液の粘性が高い場合があり、採取速度を遅くした方が正確に採取できる。

(注 18) ここで示す定量質量数以外でも定量可能である。定量質量数の設定には、妨害ピークやノイズの影響が小さいことを確認する必要がある。また、ここで示す保持時間は分析者の便宜となるよう参考として示したものがある。

5.2 試料の分析

- (1) GC-MS を稼働させ、初期の動作チェックを行う。また、質量分析計についてはオートキャリブレーションにより、検出条件の最適化を行う。
- (2) GC-MS の設定条件を呼び出し、測定条件を設定する。
- (3) カラムの焼き出しを行い、GC-MS のコンディショニングを行う。
- (4) 標準物質の測定を行い、5.3 のように検量線を作成する。事前に検量線が作成されていれば、検量線作成時と比較して対象物質と内標準物質とのピーク強度比及び保持時間が許容範囲内であることの確認を行う（「7.5 装置の感度変動」を参照）。
- (5) 試験液を入れたバイアルをオートサンプラにセットし、GC-MS 測定を行う。（注 5）（注 19）
- (6) 得られたクロマトグラムから、標準物質の保持時間と比較して該当ピークを選び、スキャン分析の場合には、5.3 による標準溶液測定時のマススペクトルのパターンと比較する。SIM 分析の場合には、分析対象物質の定量用質量数と確認用質量数のピークの強度比を求め、5.3 による標準溶液測定時の強度比(理論比)と比較し、分析対象物質であることを確認する。
- (7) 試験液における対象物質と内標準物質のピーク強度比を求め、検量線から対象物質の濃度を求める。

5.3 検量線の作成

- (1) 測定対象物質の混合標準溶液（10 μL ～200 μL ）と内標準原液を用いて、測定対象物質の濃度が 0.1～2 μg 及び内標準物質が一定濃度（一例として 1 μg ）になるようにバイアルに添加し、標準濃度系列を作成する。この標準濃度系列はゼロを入れて 4 段階以上とする。（注 20）（注 21）（注 22）
- (2) バイアル内の標準溶液に穏やかに窒素ガスを吹き付け、ほぼ乾固するまで溶媒を除く。（注 9）
- (3) 4.2 の操作を行い、対象物質と内標準物質の誘導体化を行い、各濃度の試験液を調製する。
- (4) 調製した標準濃度系列の試験液 1 μL を GC-MS に注入し、測定対象物質の誘導体化物及び内標準物質の誘導体化物のクロマトグラムを記録する。
- (5) 検量線の間程度濃度の標準溶液について、測定対象物質の誘導体化物の定量用質量数と確認用質量数のピークの強度比を求める。
- (6) 濃度毎に測定対象物質の誘導体化物の定量用質量数と確認用質量数のピークの強度比を求め、(5)で求めた測定対象物質の誘導体化物の強度比と $\pm 15\%$ の範囲で一致することを確認する。
- (7) 注入した試験液中の測定対象物質と内標準物質の濃度の比を横軸（X 軸）に、測定対象物質と内標準物質の誘導体化物のそれぞれの定量用質量数のピーク強度比を縦軸（Y 軸）にして検量線を作成する。

(注 19) 高濃度が予想されるものや、最終溶液ににごり等が認められた試料については、測定の順番を考慮し、他の試料がそれらの影響を受けないようにする。

(注 20) 大気試料の試験液の濃度が検量線範囲に収まらない場合には、適宜低濃度側、高濃度側の標準濃度系列を追加する。

(注 21) 最小二乗法による回帰式（検量線）は、通常では切片が得られる形（ $y = ax + b$ ： a は傾き、 b は切片）で求められるが、このように求めた検量線では、環境試料のように濃度範囲が広いほど、高濃度域の測定誤差が低濃度域に与える影響が大きく、低濃度域では検量線の信頼性が低下し、測定値の誤差が大きくなりやすい。この問題を回避するためには、①低濃度側、高濃度側それぞれの検量線を作成する等、誤差が広がらない濃度範囲内の検量線とする、②濃度ゼロに相当する標準溶液を5回程度測定して得られた平均値を検量線の切片として固定し、傾きだけを最小二乗法を用いて求めて検量線を作成する（濃度ゼロに相当する標準溶液の測定においてピークが見られない場合には、原点を通す検量線となる）、等の方法が有効である。また、多成分同時測定では測定対象物質毎に環境中の濃度が大きく異なることが多いので、試料によって物質毎に適した検量線範囲を設定することも必要である。

(注 22) クロマトグラムのピーク形状が悪いことなどが原因で、成分によっては広い濃度範囲の検量線は曲線となる可能性がある。検量線は直線であることが望ましく、曲線となる場合には、直線となる濃度範囲に限定して検量線を作成する必要があり、低濃度域、高濃度域のように2つ以上の検量線を作成してもよい。試料の濃度が検量線の直線範囲に含まれるように、その都度定量に用いる検量線を選択する必要がある。

6. 濃度の算出

大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）に含まれる分析対象物質の濃度は式1を用いて算出する。

$$C = \frac{(Q_s - Q_b)}{V} \times \frac{S}{s} \times 1000 \quad (\text{式1})$$

C : 大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）に含まれる分析対象物質の濃度
(ng/m³)

Q_s : 誘導体化に用いる試料中の分析対象物質の量 (μg)

Q_b : 誘導体化に用いるブランク試料中の分析対象物質の量 (μg)

※ 操作ブランク値とトラベルブランク値またはフィールドブランク値が同等の場合は操作ブランク値を差し引く。

V : 捕集量 (m³)

S : PM_{2.5} 試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)

s : 分析に用いたフィルタ面積 (cm²)

7. 精度管理

レボグルコサンの測定にあたり、以下に示す精度管理を実施する。なお、各精度管理項目の詳細や注意事項、ここに示されていない内容については「精度管理解説」を参照のこと。

7.1 検出下限値、定量下限値の測定

(1) 装置検出下限、装置定量下限

測定条件の設定等により最適化した分析装置において、十分に低い濃度まで測定できることを確認するために、装置検出下限値、装置定量下限値を算出する。

検量線作成時の最低濃度（装置定量下限付近）の標準溶液について、所定の操作により 5 回以上の測定を行い、得られた測定値 (Q_i ; μg) を式 1 の ($Q_s - Q_b$) に代入し大気濃度に換算する。その標準偏差 (σ_i) を算出し、その 3 倍を装置検出下限、10 倍を装置定量下限とする。

$$\text{装置検出下限 } (DL_i) = 3\sigma_i \quad (\text{ng/m}^3)$$

$$\text{装置定量下限 } (QL_i) = 10\sigma_i \quad (\text{ng/m}^3)$$

(2) 方法検出下限、方法定量下限

フィルタや試薬に由来するブランクや前処理操作中の汚染等が低減できていることを確認するために、方法検出下限値、方法定量下限値を算出する。

操作ブランク値がある場合には、5 試料以上の操作ブランク試験液について所定の操作により測定を行い、得られた測定値 (Q_m ; μg) を式 1 の ($Q_s - Q_b$) に代入し大気濃度に換算する。その標準偏差 (σ_m) を算出し、その 3 倍を方法検出下限、10 倍を方法定量下限とする。

$$\text{方法検出下限 } (DL_m) = 3\sigma_m \quad (\text{ng/m}^3)$$

$$\text{方法定量下限 } (QL_m) = 10\sigma_m \quad (\text{ng/m}^3)$$

(3) 検出下限値、定量下限値の算出

(1)及び(2)で得られた下限値をそれぞれ比較し、大きい方を検出下限値、定量下限値とする。PM_{2.5} 中の対象物質はこの検出下限値、定量下限値と測定値の比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告する。検出下限値及び定量下限値が大きい時には、試薬、器具、機器等を確認して、低減するよう調整する（注 23）（対処方法等については「精度管理解説」の 4 章も参照のこと）。

DL_i や QL_i は使用する分析装置や測定条件によって異なるため、分析装置や測定条件の設定を変更した場合、分析装置の感度低下が見られた場合等には適宜 (1) の操作を行い、十分に低いことを確認する必要がある。

DL_m や QL_m は操作ブランクの影響を大きく受けるので、操作ブランク値を適切に管

理する必要があるが、これについての実施頻度や対処法は 7.2 に示す。

(注 23) 「精度管理解説」の「2 章 目標検出下限値、目標定量下限値」では、イオン成分、無機元素、炭素成分の目標検出下限値が設定されている。そこに示された設定方針と同様の手法でレボグルコサンの検出下限値の目標値を算出すると 8.7 ng/m^3 (全測定値の 90%以上を検出) となり、検出下限値の大きさのひとつの目安となる。ただし、上記の測定成分と比べると算出に使用したデータ数が少ないことに注意していただきたい (測定年度: 平成 26 年度、データ数: 388)。また、このときの実際の検出下限値は、平均値 0.48 ng/m^3 、最小値 0.072 ng/m^3 、最大値 0.71 ng/m^3 となる (測定機関数: 4 機関)。

7.2 操作ブランク値の測定 (注 24)

操作ブランク試験は、フィルタの前処理操作、試験液の調製、分析装置への試料の導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために、試料の測定に先だって行うものである。

【実施頻度】

測定条件や測定環境の影響を受けるため、器具、試薬、操作手順等を変更する場合や一連の作業毎に、その都度確認を行うこと。

【試料数】

操作ブランク用フィルタとして、捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも 5 試料 (5 枚) 以上用意する。

【試験方法及び操作ブランク値の算出と評価】

5 試料以上の操作ブランク用フィルタについて、所定の操作を行い、測定対象の各成分の操作ブランク値 (平均値) を算出する。操作ブランク値の大気濃度への換算値は極力低減を図るように管理するが、大きくなった場合には、使用したフィルタ、前処理操作、分析装置、測定環境等を十分に確認し、操作ブランク値を低減した後に、再測定を行うこと (算出方法や評価方法については「精度管理解説」の 6 章も参照のこと)。

(注 24) 石英繊維製フィルタを使用する場合、炭素成分の測定と同様に、 350°C 、1 時間で加熱処理を行ったフィルタを使用するとよい。レボグルコサンの分析には、これで十分と考えられるが、脂肪酸の比較的大きなブランクが検出されることがあり、その場合、 450°C 、5 時間での加熱処理を行うことも有効である。

7.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正

7.3.1 トラベルブランク値

トラベルブランク試験は、捕集用フィルタの準備時から捕集した試料の分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、トラベルブランク値を求めて、汚染の程度に応じて測定値の補正を行う必要がある。

【実施頻度】

トラベルブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の10%程度の頻度で実施する。ただし、トラベルブランク値はフィールドブランク値に含まれるため、フィールドブランク試験を実施する場合には、トラベルブランク試験を省略できる。（「精度管理解説」の7.1も参照のこと）

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも3試料(3枚)以上用意する。トラベルブランクのばらつきが大きい場合には、トラベルブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

3試料以上のトラベルブランク用フィルタを、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのトラベルブランク用フィルタの取り扱いは「成分測定用微小粒子状物質捕集方法(第2版)」の3.2.2及び「精度管理解説」の7.1を参照のこと。トラベルブランク試験後のトラベルブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様の実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【トラベルブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3試料以上のトラベルブランクの分析結果から、トラベルブランク値(平均値)及び標準偏差(σ_t)を算出する。測定値のブランク補正方法は次のとおり。

- (1) トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、輸送中の汚染は無視できるものとして、4.1及び4.2で調製した試験液の測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。7.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告する。
- (2) 輸送中に汚染があり、トラベルブランク値が操作ブランク値より大きい場合は、4.1及び4.2で調製した試験液の測定値からトラベルブランク値を差し引いて大気濃度を計算し、検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告する。ここで比較する検出下限値、定量下限値は、7.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と、トラベルブランク値を測定した時の標準偏差(σ_t)から求めた検出下限値($DL_t = 3\sigma_t$)、定量下限値($QL_t = 10\sigma_t$)の大きいほうとする(つまり、検出下限値は、 DL_i 、 DL_m 、 DL_t の最も大きい値とする)。輸送中の汚染の影響を受けてトラベルブランク値による検出下限値が大きくなってしまった場合、通常では検出されるような濃度の試料であっても検出下限値未満となることがあるので、このような場合には、次回の調査のために汚染の原因を発見して取り除くこと。(算出方法や評価方法については「精度管理解説」の7.1も参照のこと)

7.3.2 フィールドブランク値

フィルタを自動的に交換できる機能を備えた捕集装置では、毎日フィルタが回収されず、捕集装置内に放置されることになる。そのため、ガス状成分の吸着や捕集装置内の汚れ等による汚染を受ける可能性がある。このような捕集装置を用いる場合には、フィールドブランク試験を行い、試料の汚染の有無を把握し、汚染の程度に応じて測定値の補正を行うことが必要である。

【実施頻度】

フィールドブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の 10%程度の頻度で行う。

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも 3 試料 (3 枚) 以上用意する。フィールドブランクのばらつきが大きい場合には、フィールドブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

フィールドブランク用フィルタは、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのフィールド用フィルタの取り扱いは「成分測定用微小粒子状物質捕集方法 (第 2 版)」の 3.2.2 及び「精度管理解説」の 7.2 を参照のこと。フィールドブランク試験後のフィールドブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【フィールドブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3 試料以上のフィールドブランクの分析結果から、フィールドブランク値 (平均値) 及び標準偏差 (σ_f) を算出する。測定値の算出及び報告については、次の通りである。

- (1) フィールドブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、フィルタのセットから回収までの間の汚染は無視できるものとして、測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。
- (2) フィルタのセットから回収までの間に汚染があり、フィールドブランク値が操作ブランク値より大きい場合は、測定値からフィールドブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。

(1)~(2)ともに、試料の大気濃度は 7.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらとの大小関係が分かる形で報告する(算出方法や評価方法については「精度管理解説」の 7.2 を参照)。

7.4 二重測定 (二重測定全体について「精度管理解説」8 章も参照のこと)

捕集及び分析における総合的な信頼性を確保するために実施する。

【実施頻度】

二重測定試験は、一連の測定数の 10%程度の頻度で行う。

【試験方法】

捕集試料と同一ロットのフィルタを用意し、同一条件で 2 つ以上の試料を捕集する。

【二重測定結果の算出と報告】

同一条件で捕集した 2 つ以上の試験について同様に分析し、定量下限値以上の濃度

である測定対象の各成分について、2つの測定値の差が30%以内であることを確認する（個々の測定値が2つの平均値から±15%以内であることを確認する）。この判定基準を超過する場合には、測定値の信頼性に問題があるため、原則では欠測扱いとなるが、環境省への報告では、二重測定の判定基準超過を明示するフラグを付記して測定値を報告すること。

なお、通常の成分測定で使用している捕集装置（「A」とする）に対して、二重測定用として別の捕集装置（「B」とする）を用意して二重測定試験を実施した場合、成分測定結果には「A」の測定値を報告し、二重測定試験には「A」と「B」の両方の結果を報告すること。

二重測定の判定基準を超えた場合には、次回の調査に向けて、捕集流量、系の漏れの有無、分析装置の安定性など、必要な事項について確認して改善すること。

7.5 装置の感度変動

本試験は、捕集試料やブランク試料の一定数の分析毎に標準溶液を分析し、検量線作成時に比べて感度変動が大きい場合に感度補正や再分析を実施するものである。

感度変動の補正は、分析値の系統誤差（偏り）を小さくするために行う必要があるが、一方で、補正計算に伴う誤差の伝搬によって分析値のランダム誤差（偶然誤差）が大きくなる。そこで、感度変動が小さい場合は感度の補正を行わず、変動が大きい場合に補正を行う方法としている。ただし感度変動が一定の範囲を超えたら、それまでに分析した試料は再分析の対象となる。

感度補正や再分析の実施に係る判定は、表7.5-1の判定基準との比較により行う。ただし、この判定には標準溶液の分析値に含まれる誤差も考慮する必要がある。そのためには、事前に分析値の再現性を求めておく必要がある。分析値の再現性により、標準溶液の分析回数や、感度変動の判定における対応が異なる。

詳細については「精度管理解説」第5章を参照のこと。

【実施頻度】

捕集した10試料毎に、検量線の間程度濃度の標準溶液を原則として1～3試料分析する。装置の感度が安定していれば標準溶液の分析間隔を延ばしてもよい。ただし、捕集試料の一連の分析後には必ず実施すること。なお、分析を行う前には、チューニング等により分析条件が変化していないことを必ず確認すること。

【判定基準】

表 7.5-1 に示すように、感度が大きく外れた場合に再分析の実施を判定する基準 $R(\%)$ と、感度の変動分の補正を実施するための判定基準 $C(\%)$ がある。感度補正の判定基準 C は再分析の判定基準 R の2分の1とする。

感度変動が、再分析の判定基準 R を超過した場合は、それ以前に分析した試料の再分析を行う。判定基準 R 以内で、かつ、感度補正の判定基準 C を超えた場合には系統誤差（偏り）を小さくするために感度補正を行い、判定基準 C 以内の場合には感度

補正を行わない。感度補正を必要最小限にすることで、感度補正によるランダム誤差（偶然誤差）の増大と、測定の煩雑化が避けられる。

また、再分析や感度補正の判定基準に対応した分析再現性 $A(\%)$ 及び $B(\%)$ を設定した。ただし、分析再現性が判定基準 B を超える場合には、「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

表7.5-1 感度変動に係る判定基準

| 分析項目 | 分析再現性の判定基準(A) | 分析再現性の判定基準(B) | 感度変動に伴う判定 | |
|---------|---------------|---------------|-----------------------|--------------|
| | | | 再分析の判定基準(R) | 感度補正の判定基準(C) |
| レボグルコサン | 3.03% | 5.25% | ±20%（できるだけ±10%を目標とする） | ±10% |

【試験方法と評価】

1) 事前の分析再現性の確認

事前（装置下限の算出時等）に分析再現性($a\%$)を算出する。感度変動の確認用の濃度の標準溶液を繰り返し5回以上分析して標準偏差を求め、標準偏差÷標準溶液濃度×100より算出する。この分析再現性は再分析や感度補正の判定に使用する。表7.5-1の判定基準 B 未満であることを確認し、この値以上の場合には「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

2) 感度の補正と再分析の判定

再分析や感度補正の実施を精度よく判定するために、分析再現性が悪い場合には感度変動確認時の標準溶液の分析回数を増やす必要がある。

表 7.5-1 に示す分析再現性の判定基準 A は、1 回分析の判定による信頼区間が、再分析の判定基準に対して 25%の誤差に相当する範囲、感度補正の判定基準に対して 50%の誤差に相当する範囲となるように設定した。1)で算出した分析再現性が判定基準 A 以上かつ判定基準 B 未満の場合には、以下のように状況に応じて 3 回の分析が必要となる。

以下に、感度の補正と再分析の判定の手順を示す。

2-1) 1)の結果による分析再現性が $A\%$ 以内の場合 ($a \leq A$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動($b\%$)が表7.5-1の感度補正の判定基準 C 以内であれば ($|b| \leq |C|$)、感度補正は行わない。

② 感度の補正

感度変動 b が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |b| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行

う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

感度変動 b が再分析の判定基準 R を超えている場合 ($|b| > |R|$) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

2-2) 1)の結果による分析再現性がA%を超える場合 ($A < a \leq B$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動 b が、分析再現性を考慮したうえで感度補正の判定基準内に入れば ($|b| \leq |C| - 1.65 \times a$)、感度補正は行わない。

分析再現性を考慮に入れると感度補正の判定基準を超過する可能性がある場合 ($|b| > |C| - 1.65 \times a$) には、さらに2回、標準溶液を分析し、合計3回の標準溶液の感度変動の平均値 $E(b)$ が補正基準内 ($|E(b)| \leq |C|$) であれば、感度補正は行わない。

② 感度の補正

この平均値が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |E(b)| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

標準溶液を1回分析の感度変動 b が、分析再現性が考慮された再分析の判定基準を超過すれば ($|b| > |R| + 1.65 \times a$)、再分析と判定できる。また、①で求めた3回分析の平均値が再分析の判定基準 R を超えて変動する場合 ($|E(b)| > |R|$) にも再分析と判定できるので、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

【感度の補正方法】

10試料に1回の感度確認を行う場合、その間の感度が直線的に変動したと仮定して、個々の分析値に対して相当する感度の変動分を補正する（具体的な補正方法は「精度管理解説」第5章を参照）。

なお、詳細な検量線を作成した日と分析する日が大きく異なるために長期的な感度変動を補正する場合にも、上記と同様に感度の補正を実施する（注25）。

(注 25) 詳細な検量線を作成して直線性等を確認した後、分析条件の変更が無ければ、日々の分析では感度変動が判定基準内であることを確認した上で、検量線を作成する代わりに感度を補正する方法を可能としている。このとき、内標準を使用する分析法の場合は、内標準物質の感度が検量線作成時と大きく変動していないことを確認すること。

【その他の確認】

クロマトグラムを得る分析では、分析成分のピークの保持時間が、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間（目安としては、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上）に変動する場合には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】

分析再現性 a が判定基準 B を超える場合 ($a > B$) には、「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

とくに、GC-MSによる分析では分析再現性がやや悪い場合もあることが想定され、このような事例では再分析等の実施の判定を誤る可能性もある。

7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認

抽出法、分析法等の測定条件の検討には認証標準物質 (Certified Reference Material: CRM) を用いるとよい。一連の分析操作により得られる測定値の信頼性を担保するために定期的に確認を行うことが必要である。

認証標準物質とは、その物質中の成分の含有量が保証されている物質である。特に大気粉じんのように組成が複雑な環境試料については、測定対象物質とできるだけ組成が似た標準物質を分析することにより、分析法の妥当性を確認して測定システムを総合的に校正することができる。

レボグルコサンの場合には、証標準物質として National Institute of Standards & Technology (NIST) による Standard Reference Material (SRM) 2786 が市販されており、Reference Mass Fraction Value (参考値) として示されている。このほか、ガラクトサンとマンノサンについても参考値が示されている。また、市販の認証標準物質中 (SRM1649a、SRM1649b など) のレボグルコサンを定量した例も報告されている^{17,18} ので、利用するとよい。ただし、SRM1649a はすでに生産は終了している。

このほか、PM_{2.5} 中の水分が誘導体化効率を含めた回収率に影響するので、実際に捕集した PM_{2.5} 試料に標準物質を添加して回収率を求めることも必要である。(注1)

8. 参考文献

- 1 Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F., Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, **33**, 173-182 (1999).
- 2 Lee, J. J., Engling, G., Lung, S. C., Lee, K.: Particle size characteristics of levoglucosan in ambient aerosols from rice straw burning, *Atmos. Environ.*, **42**, 8300-8308 (2008).
- 3 Bhat, S., Fraser, M. P.: Primary source attribution and analysis of α -pinene photooxidation products in Duck Forest, North Carolina, *Atmos. Environ.*, **41**, 2958-2966 (2007).
- 4 Wagener, S., Langner, M., Endlicher, W. R., Moriske, H., Hansen, U.: Source apportionment of organic compounds in Berlin using positive matrix factorization – Assessing the impact

- of biogenic aerosol and biomass burning on urban particulate matter, *Sci. Total Environ.*, **435-436**, 392-401 (2012).
- 5 Kumagai, K., Iijima, A., Shimoda, M., Saitoh, Y., Kozawa, K., Hagino, H., Sakamoto, K.: Determination of dicarboxylic acids and levoglucosan in fine particles in the Kanto plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols, *Aerosol Air Qual. Res.*, **10**, 282-291 (2010).
 - 6 萩野浩之, 小瀧美里, 坂本和彦: さいたま市における初冬季の微小粒子中のレボグルコサンと炭素成分, *エアロゾル研究*, **21**, 38-44 (2006).
 - 7 Hennigan, C. H., Sullivan, A. P., Collett, J. L., Robinson A. L.: Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals, *Geophys. Res. Lett.*, **37**, L09806, doi:10.1029/2010GL043088 (2010).
 - 8 Yu, J., Cocker III, D. R., Griffin, R. J., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H.: Gas-phase ozone oxidation products of monoterpenes: gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.*, **34**, 207-258 (1999).
 - 9 Iinuma, Y., Böge, O., Gnauk, T., Herrmann, H.: Aerosol- chamber study of the α -pinene/O₃ reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products, *Atmos. Environ.*, **38**, 761-773 (2004).
 - 10 Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L. A.: Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations, *Atmos. Environ.*, **30**, 1709-1722 (1996).
 - 11 Bao, L., Sekiguchi, K., Wang, Q., Sakamoto, K.: Comparison of water-soluble organic components in size-segregated particles between a roadside and a suburban site in Saitama, Japan, *Aerosol Air Qual. Res.*, **9**, 412-420 (2009).
 - 12 Ho, K. F., Lee, S. C., Cao, J. J., Kawamura, K., Watanabe, T., Cheng, Y., Chow, J. C.: Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong, *Atmos. Environ.*, **40**, 3030-3040 (2006).
 - 13 Fu, P., Kawamura, K., Chen, J., Barrie, L. A.: Isoprene, monoterpene, and sesquiterpene oxidation products in the high arctic aerosols during late winter to early summer, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 4022-4028 (2009).
 - 14 Hu, D., Li, T. W. Y., Bian, Q., Yu, J. Z., Lau, A. K. H.: Contributions of isoprene, monoterpenes, β -caryophyllene, and toluene to secondary organic aerosols in Hong Kong during the summer of 2006, *J. Geophys. Res.*, **113**, D22206 (2008).
 - 15 Lewandowski, M., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Offenbergl, J.H., Edney, E.O.: Composition of PM_{2.5} during the summer of 2003 in research triangle park, North Carolina, *Atmos. Environ.*, **41**, 4073-4083 (2007).
 - 16 Ding, X., Wang, X., Zheng, M.: The influence of temperature and aerosol acidity on biogenic secondary organic aerosol tracers: Observations at a rural site in the central Pearl River Delta region, South China, *Atmos. Environ.*, **45**, 1303-1311 (2011).
 - 17 Larsen, R.K.I., Schantz, M.M., Wise, S.A.: Determination of levoglucosan in particulate

matter reference materials. *Aerosol Sci. Technol.*, **40**, 781-787 (2006).

- 18 Louchouart, P., Kuo, L.-J., Wade, T.L.: Schantz, M., Determination of levoglucosan and its isomers in size fractions of aerosol standard reference materials, *Atmos. Environ.*, **43**, 5630-5636 (2009).