

一次発生及び二次生成有機粒子の指標物質の測定方法

一次発生及び二次生成有機粒子の指標物質の測定方法

目 次

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

一次発生及び二次生成有機粒子の指標物質の測定方法

1. 概要

この測定方法はフィルタに採取した $\text{PM}_{2.5}$ 試料を使用して、 $\text{PM}_{2.5}$ に含まれるレボグルコサン、コハク酸、ピノン酸を測定する方法である。

$\text{PM}_{2.5}$ 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、 $\text{PM}_{2.5}$ 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、 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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、コハク酸、ピノン酸については、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）

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

(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℃程度の一定温度に制御できるもの。

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 μ m 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 μ L 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 μ L 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 μ L 或いは 10 μ L 程度のもの。

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

測定対象物質は純度 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 混合標準溶液（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- $^{13}\text{C}_6$ またはレボグルコサン- d_7 、コハク酸-2,2,3,3- d_4 、(S)-(+)-ケトビン酸

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。

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 μL (1 μg)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、47 mm ϕ フィルタの半分に対し5~10 mL程度である。

- (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8) (注9)

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10) (注11)
- 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12) (注13)

4.3 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験

操作ブランク試験として試料用と同一のロットのフィルタについて、またトラベルブランク試験として、試料採取以外は試料を採取したフィルタと同様な操作をしたフィルタについて、それぞれ4.1及び4.2の操作をして操作ブランク用試験液及びトラベルブランク用試験液を調製する。

4.4 二重測定試験

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12) (注14) (注15)

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)

→ 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 μm
カラム温度 : 80°C(5 min) → (3°C/min) → 200°C(2 min) → (15°C/min)
→ 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 μL (注 16)
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 17)

: 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)
コハク酸誘導体化物 定量用質量数 : 247、
保持時間 (分離条件例① : 14.28 min、分離条件例② 17.32 min)
コハク酸-2,2,3,3-*d*₄誘導体化物 定量用質量数 : 251、
保持時間 (分離条件例① : 14.25 min、分離条件例② 17.26 min)
ピノン酸誘導体化物 定量用質量数 : 171、
保持時間 (分離条件例① : 17.40 min、分離条件例② 26.10 min)
(S)-(+)-ケトピン酸誘導体化物 定量用質量数 : 239、
保持時間 (分離条件例① : 17.25 min、分離条件例② 25.07 min)

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 18)

- (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 19) (注 20) (注 21)
- (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 8)
- (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) 検量線の間程度程度の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± 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。

6. 濃度の算出

次式により大気中の分析対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{(Q_s - Q_t)}{V} \times \frac{S}{s} \times 1000$$

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_t : 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が同等の場合は操作ブランク値を差し引く。
- V : 大気試料捕集量 (m^3)
- S : $\text{PM}_{2.5}$ 試料を捕集したフィルタ面積 (cm^2)
- s : 分析に用いたフィルタ面積 (cm^2)

7. 精度管理

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

条件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行うものである。

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、所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。5 回以上測定して、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。

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

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

(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による分析操作上の工程に起因するものである。

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用の溶液について所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により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。

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

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

(1)および(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、定量下限値として、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の対象物質濃度の計算や報告に用いる。定量下限値が大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、低減するよう調整する。

装置定量下限は使用する測定機器や条件によって異なるため、機器の分析条件を設定した場合等必要に応じて 1 回以上測定し、十分に低いことを確認する。カラムの劣化などにより感度の低下が見られた場合や、測定条件の変更等があった場合には、再度(1)の操作を行う必要がある。

方法定量下限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、これについての頻度や対処法は 7.2 に示す。

【補足】 参考のために検出下限値、定量下限値の考え方を簡単に紹介する^{17,18}。

操作ブランク及び低濃度試料（操作ブランクを含んだ低濃度大気試料）による応答の標準偏差 σ が正規分布をする場合、操作ブランクの応答より低濃度試料の応答が5%の危険率（誤認率）で確実に大きいと判断されれば検出されたこととなる。これは、有意差検定で表わされ、低濃度試料と操作ブランクとの応答の差は $1.645 \times 2 \times \sigma \doteq 3\sigma$ 以上あったことであり、この 3σ が検出下限値に相当する。定量下限値は、誤差の大きさとして $\pm 10\%$ が目安とされる値であり、 $\sigma/QL \times 100 = 10$ より、 $QL = 10\sigma$ （ここで QL は定量下限値）と表わされる。

また、操作ブランクがゼロに近い場合には、操作ブランクの統計量では信頼性が低くなるので、操作ブランクの代わりに検量線作成時の最低濃度（装置定量下限付近）の標準溶液の繰り返し試験による標準偏差より下限値を算出する。ここで、検量線の各濃度における誤差は、装置のゼロ点（ベースライン）の揺らぎなどの濃度によらない誤差と、濃度に比例する測定誤差に分けられ、標準溶液の濃度が高くなると後者の誤差により標準偏差が大きくなる。そのため、下限値の算出には、定量下限値付近の低濃度の標準溶液で求める必要があり、算出した定量下限値の結果によっては、検量線の最低濃度を変更する必要がある。

7.2 操作ブランク値の測定（注 22）

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、分析機器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。また、器具、試薬、操作工程等の変更や汚染の発生等、測定条件や測定環境の影響を受けるので、一連の測定毎にその都度行わなければならない。

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により各測定対象成分の操作ブランク値を求める。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、分析装置、分析環境等を十分にチェックし、操作ブランク値を低減した後、再測定する。

7.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを分析し、トラベルブランク値とする。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。トラベルブランク試験は、調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等と見なされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上行い、その平均値及び標準偏差（ σ ）

を求めて以下のように測定値の補正を行う。なお、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

- (1) トラベルブランク値の平均値（以降「トラベルブランク値」という）が操作ブランク値と同等とみなせる時は、移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分析値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。
- (2) 移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分析値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算し、検出下限値や定量下限値はトラベルブランク値を測定した時の標準偏差 (σ) から求める。移送中の汚染の影響を受けてトラベルブランク値による定量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下限値未満となる危険があるので、このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度試料採取を行う。

7.4 二重測定

試料採取及び分析における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した 2 つ以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度の各測定対象物質について、両者の差が 30%以下であることを確認する（個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する）。差が大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。このような場合には、捕集流量、系の漏れの有無、分析機器の安定性等種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料採取を行う。

二重測定は、その必要性に応じて、一連の試料採取において試料数の 10%程度の頻度で行うとよい。

7.5 装置の感度変動

10 試料に 1 回以上、検量線の間程度程度の濃度の標準溶液を測定して、内標準物質の感度が検量線作成時に比べて大きく変動していないことを確認する。また、測定対象物質と内標準物質との相対感度の変動が、検量線作成時の相対感度に比べて $\pm 20\%$ 以内にあることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。

感度変動が $\pm 20\%$ 以内であれば感度補正を行い、 $\pm 20\%$ を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、検量線を再度作成してそれ以前の試料の再測定を行う。さらに、保持時間については、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間に変動（通常、1 日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認

一般的に、抽出法、分析法等の測定条件の検討には認証標準物質を用いるとよい。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。標準物質は、その物質中の測定対象となる各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、測定システムを総合的に校正するために、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、用いた分析方法の妥当性を検定することができる。

本測定方法の物質の場合には、レボグルコサンについて、認証標準物質として 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^{19,20} ので、利用するとよい。このうち、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., Offenberg, 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 田邊潔: 有害大気汚染物質の測定方法と精度管理の考え方, 環境と測定技術, 25, 64-77 (1998)
- 18 有害大気汚染物質測定方法の実際編集委員会編: 有害大気汚染物質測定の実際, 日本環境衛生センター, p55-57 (2000. 5)
- 19 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).
- 20 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).

(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。

- (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。
- (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。
- (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（注入部）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るとよい。
- (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りやすく、例えば、オートサンプ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) ピノン酸に関して安定同位体標識化合物（炭素または水素）が入手可能であれば、それを用いる。ケトピン酸を用いる場合には、大気試料からケトピン酸が検出されないことを確認してから使用するが、入手可能であれば適切な安定同位体標識化合物（炭素または水素）を用いる。また、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。
- (注 8) 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 9) 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。

- (注10) 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11) 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 12) 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13) 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。
- (注 14) 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 15) 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。
- (注 16) 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 17) 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。
- (注 18) 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 19) 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 20) 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での検量線とする、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、試料によって各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 21) 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る、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。

(注 22) 石英繊維フィルタを使用する場合、炭素成分の測定と同様に、350℃、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℃、5 時間での加熱処理を行うことも有効である。