

# 環境化学系研究室における大気粒子試料の分析測定支援

○黒土 優太<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> 埼玉大学研究機構総合技術支援センター

## 1. はじめに

埼玉大学総合技術支援センターの技術職員は、「機械建設系」「電気電子情報系」「物質・生命科学系」の3系に分かれ、個々の専門知識や技術を活かして、理工系学部や共用施設における教育研究支援を行っている。また、必要な業務に応じて所属する系を越えてチームを組み、それぞれの技術を活かして全学支援あるいは地域貢献を目的として活動するプロジェクトを組織して学内外の多様な依頼に応じている。私は「物質・生命科学系」に所属しており、業務の一つとして工学部応用化学科の環境化学系研究室の教育研究支援を行っている。具体的な支援内容は、大気微小粒子状物質（PM, Particulate Matter）の捕集やその化学組成の計測などであり、今回の発表ではその詳細として PM の捕集、PM の化学組成分析の技術解説と、これからの支援に向けての課題や展望について述べる。

## 2. 大気粒子の捕集技術

大気環境中の PM の観測ではポンプで空気を吸引することで前段のフィルター上に PM を捕集し、その後捕集した PM の化学組成等を分析する。図1に大気観測研究の概要図を示す。観測の目的は研究により様々であるが PM の物理的、化学的性質や環境、健康への影響への理解のためには粒径情報が重要であるため、多くの場合、一定の粒径に PM を分級して捕集する。例えば PM<sub>2.5</sub> は粒径 2.5 $\mu$ m 以上の粒子を粒径 2.5 $\mu$ m で 50%カットした PM と定義される。PM<sub>2.5</sub> は呼吸によって人体の肺

胞まで到達し、健康影響が懸念されるため広く観測に用いられている。PM の分級装置には慣性力を用いたインパクター方式や遠心力を用いたサイクロン方式などがあり、捕集流量に合わせた装置設計がされている。粒子を捕集するろ材には石英繊維や PTFE 繊維などの材質のフィルターが用いられ、その後の化学組成分析における分析方法や前処理、対象の濃度を考慮してフィルターの材質を選定する必要がある。石英繊維フィルターは有機ガスや水分を吸着している可能性があるため、使用前に 350 $^{\circ}$ C の電気炉で 1 時間程度焼成し加熱処理を行う必要がある。PM の質量を秤量する場合には、温度 21.5 $\pm$ 1.5 $^{\circ}$ C、相対湿度 35 $\pm$ 5% で 24 時間以上コンディショニングを行ってから 1  $\mu$ g 以下の感度をもつ天秤を用いる。石英繊維フィルターは吸湿性が高いため、捕集前後で条件を揃えた十分なコンディショニングを行ってから、また PTFE は帯電性が高いため静電気を除去してからの秤量が望ましい。

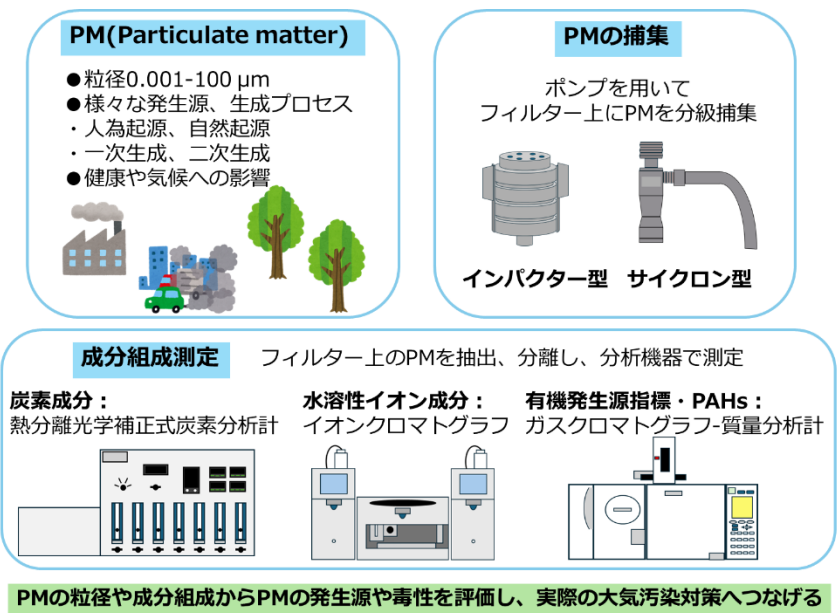


図1. 大気観測研究の概要

実際の大气観測では、観測の目的に応じた機材の選定や、観測地点、季節、期間などを決定し計画を作成する。特に分析対象の濃度の想定は重要であり、測定ができるよう十分な量のPM捕集が必要である。観測期間中はポンプ流量などを適宜監視し、観測時間や天気などの情報を野帳に記入し管理する。捕集後のフィルター試料は適切なナンバリングを行い、成分の変質や微生物分解を避けるため分析まで-40°Cの冷凍庫にて保管する。成分分析の精度管理には、何も捕集していないフィルター（ブランクフィルター）の測定やサンプルの二重測定を行うことで確認する。

### 3. 大気粒子の化学組成の分析技術

支援を行っている研究室では大気粒子の化学組成は主に環境省のマニュアルを参考に炭素成分、水溶性イオン成分、有機指標成分、多環芳香族炭化水素（PAHs）の分析を行っている。以下に各成分の分析技術の解説を記述する。

炭素成分は有機炭素（OC, Organic Carbon）と元素状炭素（EC, Elemental Carbon）にわけて熱分離光学補正式炭素分析計で測定される。分析メソッドの一つであるIMPROVE\_TOR法では、分析時の温度や条件によって炭素成分をOC1-OC4, EC1-EC3の炭素フラクションごとに揮発や燃焼によって分離する。分離した炭素成分は酸化炉にてCO<sub>2</sub>に変換、メタン化炉にてCH<sub>4</sub>に還元され、最終的に水素炎イオン化検出器（FID）で検出される。TOR（Thermal Optical Reflectance）法では測定中のフィルターにレーザー光を照射し、その反射率をモニタリングすることで加熱中に熱分解し炭化するOCを熱分解OC（PyOC）として光学的に補正を行う。PyOCをモニタリングすることで加熱中の炭化によるOC濃度の過小評価の補正を行うことが可能である。同様の分析条件であればそれぞれのフラクションから燃焼発生源や車両排出などのPMの発生源の推定が可能である。

水溶性イオン成分はPMを超純水で抽出した後に、アニオン（硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン）とカチオン（カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン）をイオンクロマトグラフでそれぞれ測定する。イオンクロマトグラフは分離カラムと溶離液の組み合わせによって対象イオンの分離性が決定され、分離カラムの後段にサプレッサを用いて、電気伝導度検出法で測定するのが一般的な装置構成である。サプレッサでは溶離液や測定イオンのカウンターイオンを水素イオンまたは水酸化物イオンに交換しバックグラウンドを下げることで高感度分析が可能である。PM中のイオン成分は中和され塩として存在し、二次生成粒子では硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウム、一次生成粒子では土壌成分に含まれるカルシウム塩や海塩など塩化ナトリウムとして存在している。

有機指標成分はPMの発生源解析のために利用され、バイオマス燃焼指標としてセルロースの熱分解生成物であるレボグルコサンやプラスチック燃焼由来のテレフタル酸、二次生成由来のジカルボン酸類などの測定が行われている。分析方法の一つである誘導体化ーガスクロマトグラフ質量分析（GC-MS）法は、有機粒子をジクロロメタンなどの有機溶媒で抽出し、トリメチルシリル化試薬でヒドロキシ基やカルボキシ基を誘導体化し、GC-MSで分析を行う。これはレボグルコサンの計測を中心に分析法が整備されているが同様の官能基をもつ多くの有機成分も同時に分析可能である。

PAHsはPMの毒性の評価に広く用いられており、4環から6環の16種が有害大気汚染物質または該当する可能性のある物質として計測の対象とされている。測定方法はフィルター試料をジクロロメタンなどの有機溶媒で抽出し、必要に応じて固相抽出などクリーンアップにより夾雑物を除いてから、GC-MSやHPLC蛍光検出器で分析を行う。GC-MSを用いる際にはサロゲートと内標準としてPAHsのd体

(重水素体)を添加し、内標準法で定量を行う。また HPLC 蛍光検出器の場合、測定 PAHs ごとに適切な励起波長と蛍光波長を設定し、検量線法を用いて定量を行う。

実際の観測では、研究の目的に合わせて分析対象を決定し、一つのサンプルに対して複数の組成の分析データを用いて解析を行っている。前述したように捕集方法によって計測が難しい成分があるため、計画の段階で対象が十分に計測できるように、ろ材や捕集方法、期間などを検討する必要がある。

#### 4. これからの支援

これからの支援としては以下の3つを軸に行っていきたいと考えている。

##### ① 現在の支援の充実

機器のメンテナンス技術の習得(特にトラブル対応)、新規分析成分のメソッド作成や試料の前処理技術の向上によって、現在の分析支援を継続しつつ、ニーズに合わせた新規支援の充実を図っていく。

##### ② 環境化学系以外への支援の拡充

現在使用している HPLC や GC-MS などの装置は他分野でも広く使用されているため、他の対象成分に対する新たな装置条件やメソッドの構築などの支援ができるように技術を習得し、支援の幅を広げてゆく。

##### ③ 共同利用機器の技術習得

現在、全学共同利用施設である科学分析支援センターの所有する X 線回折装置 (XRD) や示差熱重量分析装置 (TG-DTA) などの共同利用装置についても、学内講習や依頼測定に対応できるよう測定技術の習得を目指している。個々の装置の特性を理解することで、支援する研究室や学科における分析のニーズに合わせた適切な装置の紹介や共同利用機器の利用促進を行い、技術支援のプレゼンス向上の一助となるような支援を実現したい。

#### 参考文献

1. 環境省, 微小粒子状物質の成分分析 大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル, <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>, 20240710 閲覧