

## 謎の PM<sub>2.5</sub> 汚染を探る ——先端質量分析技術の挑戦

古谷浩志\* , 紀本岳志\*\* , 豊田岐聡\*

### 1. はじめに

近年注目を集める PM<sub>2.5</sub> 大気汚染。特に中国北京市での PM<sub>2.5</sub> 大気汚染は、PM<sub>2.5</sub> 濃度が 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超え（大阪では平均  $\sim 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ）、しかも最高濃度が冬季の夜間に現れ、計算機シミュレーションでもその 50% 程度の PM<sub>2.5</sub> 濃度しか再現できないなど、光化学スモッグといった従来型の大気汚染とは全く異なる様相が明らかとなっている。それ故に、「人類が経験したことのない新しい大気汚染」とさえ言われつつある。この新しい北京 PM<sub>2.5</sub> 大気汚染には、これまでに検出されていない化学物質や反応生成機構が関与している可能性が高い。しかし、未知なる物質の検知や機構の解明には、従来の化学物質分析技術の枠を超えた高い物質測定能力が求められる。本稿では大阪大学理学研究科で取り組んでいる、先端質量分析法を用いた PM<sub>2.5</sub> 未知原因物質の直接測定・同定技術の開発について紹介する。

---

\* 大阪大学・大学院理学研究科

\*\* 紀本電子工業株式会社

## 2. 大気中に浮遊する目に見えない微小な粒子：PM<sub>2.5</sub>

### 1) PM<sub>2.5</sub>とその環境・健康影響

大気中には、目には見えない微小な粒子が数多く浮遊している。これらの浮遊微粒子は“エアロゾル”と呼ばれ、その大きさは0.001 μm から 100 μm (1 nm から 0.1 mm に対応)と非常に幅広い。特に大きさ(粒径)が2.5 μm “以下”の微小な粒子は、PM<sub>2.5</sub>と呼ばれる。PM<sub>2.5</sub>には粒径がナノメートル (nm) の極微小なナノ粒子も含まれており、その微小さのために吸気に混じって肺の奥まで侵入・沈着し、人間の健康に影響を及ぼすことが明らかとなっている<sup>(1)</sup>。また実際のPM<sub>2.5</sub>濃度と致死率との相関を調査した疫学的研究からも人体への健康影響が明らかとなっている<sup>(1)</sup>。その結果、1997年にアメリカの環境保護庁(EPA)がPM<sub>2.5</sub>の環境基準値を制定して以来、世界各国でPM<sub>2.5</sub>の環境規制値が制定されており、日本においても2009年にPM<sub>2.5</sub>の環境基準値が制定された。

PM<sub>2.5</sub>と一括りにされる粒径2.5 μm “以下”の大気中の微小浮遊粒子であるが、非常に広い粒径範囲を持っているだけでなく、発生源などに対応して、粒径ごとに含まれる化学物質の種類や混ざり具合が異なる、粒径ごとに個数が異なる、形状や密度なども粒子ごとに異なるなど - 非常に多様な物理的・化学的性質を持っている。これらの物理的・化学的な性質の違いによって人体への健康影響は大きく異なることが示されているが、環境基準値としては、これら物理的・化学的な多様さには目をつぶり、測定が容易なPM<sub>2.5</sub>の“総重量”(大気1 m<sup>3</sup>に含まれるPM<sub>2.5</sub>の重量)をベースにした基準値が採用されている。日本のPM<sub>2.5</sub>環境基準値はアメリカと同じ35 μg/m<sup>3</sup>(24時間平均)であり、2016年から発効する中国における環境基準値は75 μg/m<sup>3</sup>(24時間平均、ただし都市部)である。

## 2) 中国北京市における冬季高濃度 PM<sub>2.5</sub> イベントの特徴

図 1 は、中国北京市において 2013 年 1 月に観測された高濃度 PM<sub>2.5</sub> イベント時の PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の変動である。1 月 11 日から 14 日にかけて 400 ~ 900  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  もの質量濃度に達していた。日本やアメリカにおける

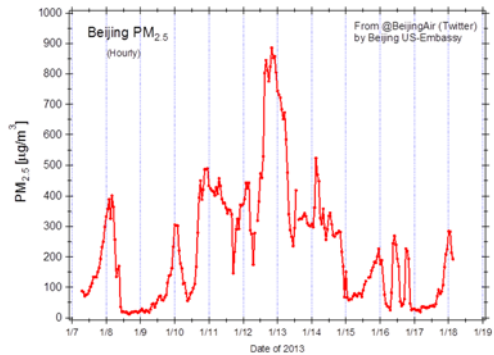


図 1 . 中国北京市で 2013 年 1 月に観測された高濃度 PM<sub>2.5</sub> イベントにおける PM<sub>2.5</sub> 質量濃度(単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )の変動。北京市のアメリカ大使館が公表した観測値から作成。

PM<sub>2.5</sub> “大気汚染”と言っても過言ではない状況であるかが分かる。この北京市で観測された PM<sub>2.5</sub> “大気汚染”には、従来の大気汚染と大きく異なるいくつかの特徴がある。1 つ目は、冬季のしかも夜間に PM<sub>2.5</sub> の最高濃度が現れる点。2 つ目は、冬季に発生しながらも、暖房に利用される石炭など、冬季に特有な PM<sub>2.5</sub> 発生源の影響が見られない点。3 つ目は、この高濃度 PM<sub>2.5</sub> の影響を受ける地域が北京市だけでなく、非常に広範であり(約 500 km x 1000 km)であり、またそのために影響を受ける人口も非常に多い(約 5 億人)という点。4 つ目は、上記の“現象”としての特徴に加えて、我々が現在持ち合わせている科学的知識では、なぜこれ程までの高濃度 PM<sub>2.5</sub> が発生するかを説明できていない点である。

これまで人類が経験した歴史的な PM<sub>2.5</sub> 大気汚染として、1952 年 12 月 5 ~ 9 日にかけて発生した“ロンドンスモッグ事件”や、1950 年代から 1970 年代にかけて甚大であった“ロサンゼルス光化学スモッグ”の 2 つが挙げられる。ロサンゼルス光化学スモッグでは、日本で発生する光化学スモッグと同様に、太陽光によって誘起された一連の光化学反応によって、大気中の前駆ガスが化学的に変質され、オキシダントや PM<sub>2.5</sub> といった大気汚染

物質が生成される。太陽光が化学反応の駆動力であるため、光化学スモッグは昼間に、しかも太陽光強度が強い春季や夏季に発生する。冬季に - しかも太陽光のない夜間に発生する北京のPM<sub>2.5</sub>大気汚染は、従来の光化学スモッグと全く様相が異なる。また 1952 年の 12 月に発生し、PM<sub>2.5</sub> の健康影響を世界に初めて知らせたロンドンスモッグ事件では、暖房用の石炭燃焼によって排出された大気汚染ガスやエアロゾル粒子が原因物質であった（スモッグ期間中に全粒子（PM）濃度が 1000~1600 µg/m<sup>3</sup> にも達し、通常時と比べて死亡率が最大約 4 倍も増加した）。図 2 は 2013 年 1 月に Zhang らが北京で測定した PM<sub>1.0</sub>（粒径 1 µm 以下の大気浮遊粒子）の化学組成である<sup>(2)</sup>。PM<sub>1.0</sub> は粒径 1 µm 以下の微粒子であり、粒径 1.0 - 2.5 µm の大気エアロゾルは含まれていないが、経験的にほぼ PM<sub>2.5</sub> と同じ組成と考えて良い。有機成分（Organic Carbon）の寄与が最も高く約 50% を占め、石炭燃焼の寄与を示唆する硫酸塩（Sulfate, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）の割合は、有機成分の約半分の 21% でしかない。同じ冬季に発生したロンドンスモッグとは、全く様相が異なることが分かる。

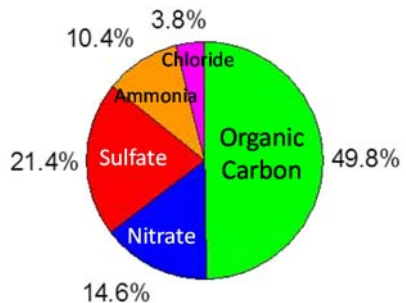


図 2 . 中国北京市でエアロゾル質量分析計（AMS）によって観測された粒径 1 µm 以下（PM<sub>1.0</sub>）の化学組成<sup>(2)</sup>。2013 年 1 月の平均値で難揮発性のススや土壌粒子は含まれていない。有機成分（Organic Carbon）の寄与が最も大きく、石炭燃焼の寄与を示す硫酸塩（Sulfate, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）の有機成分の約半分ではない。その他の成分：硝酸塩（Nitrate, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）、アンモニウム塩（Ammonium, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>）。Zhang et al. (2014) を改変。

### 3) 北京 PM<sub>2.5</sub> 汚染発生のメカニズム：科学的理解の現状

中国からの PM<sub>2.5</sub> 越境汚染に対する注目の高まりから、テレビ番組などで“PM<sub>2.5</sub> 予報”などが放送されている。綺麗なアニメーション動画を見て、天気予報程度には PM<sub>2.5</sub> 予報も正確であり、科学的にも解明されていると思われるかもしれない。しかし、現状では、PM<sub>2.5</sub> 濃度 特に高濃度 PM<sub>2.5</sub> 汚染現

象 は最先端のコンピューターシミュレーションをもってしても正確に再現されていない。

既に述べたように、大気エアロゾルは非常に多様な物理・化学的特性を持っているが、加えて大気中では PM<sub>2.5</sub> 物質が生成されたり化学的に変質したり、あるいは消滅したりと時々刻々と変動してゆく。またこれらの変動も気象条件や場所・高度によって大きく異なる。これらの PM<sub>2.5</sub> の変化をコンピューター上で再現するために、全球エアロゾル化学輸送モデルを用いたコンピューターシミュレーションが用いられている。しかし、最先端のコンピューターシミュレーションを用いても、観測データー特に非常に高い PM<sub>2.5</sub> 濃度イベント - を正確に再現することは未だに難しい。2013 年 1 月の北京での高濃度 PM<sub>2.5</sub> イベントにおいて、コンピューターシミュレーションは観測された PM<sub>2.5</sub> 濃度の約 30-50% しか再現できていない<sup>(3)</sup>。また再現された PM<sub>2.5</sub> 濃度の内訳を見ても、観測データとの相違は大きい。図 2 に示すように、大気観測からは有機成分が最大成分(約 50%)であることが示されているが、コンピューターシミュレーションでは、硝酸塩が最大の寄与成分で(Nitrate, 45%)で、有機成分の寄与は僅かに 16%であるとはじき出されている<sup>(3)</sup>。

全球エアロゾル化学輸送モデルを用いたコンピューターシミュレーションの有効性には全く疑問の余地はない。しかし、観測された PM<sub>2.5</sub> 濃度のうち、コンピューターシミュレーションは約 30 - 50% しか再現できず、特に最大成分である有機成分に至っては大きく過小評価している事実は、我々が持ち合わせている大気エアロゾルの生成や変質に関する科学的知見が、極めて不十分であることを如実に示していると言わざるを得ない。まさに「謎の PM<sub>2.5</sub> 汚染」である。

特に最大成分であり、かつ最も予測に失敗している有機成分に関して、その知見の不足を解決するには、まず PM<sub>2.5</sub> 有機成分の化学組成が何であるか、それらの化学組成が、どのような材料物質からどのように生成されたかを知ることが必要である。硫酸塩や硝酸塩などの無機成分は、殆どの化学組成の内訳が把握されているのに対し、豊田の発表で示されたように、有機成分では僅か 5% 以下の化学(分子)組成しか同定されていない<sup>(4)</sup>。すなわち現状

では残りの 95%以上の有機成分の化学(分子)組成は未同定のままである。また PM<sub>2.5</sub> 有機成分の主要な原料物質である揮発性有機化合物 (VOCs)<sup>(5)</sup>について、少なくとも 20 - 50%程度の未測定・未同定の VOCs が存在する可能性が示されている<sup>(6)</sup>(PM<sub>2.5</sub> 有機成分のうち、直接粒子として大気中に放出される有機成分の割合は小さく、揮発性の有機ガスである VOCs が、大気中で複雑な化学反応によって変質することで二次的に生成される割合が多い)。主要な VOCs として約 100 種類程度の VOCs がよく例に挙げられる。しかしこれらの 100 種も、正確には「測定可能な VOCs」のうちで主要なものであり、必ずしも大気中に実在する VOCs を表しているとは限らない。

「PM<sub>2.5</sub> 汚染の謎」を解き明かすには、最大成分でありながら未解明の部分が多い有機物質の動態を知る必要がある。しかし、従来の分析・測定手法では、限られた範囲の有機化合物しか測定できておらず、現在の化学分析能力では力不足であることは明白である(豊田の「新しい大気汚染 Beijing Winter Severe Haze—科学的理解を深めるには何が必要か?」に詳述)。PM<sub>2.5</sub> 汚染の謎を解き明かすには、まず謎を解き明かすツール 従来法の限界を打ち破る革新的な有機化合物分析・測定装置 が必要である。

### 3. PM<sub>2.5</sub> 汚染の謎を探る先端質量分析技術の開発

#### 1) 革新的な揮発性・粒子状有機化合物のその場一斉分析法の開発：大阪大学理学研究科の試み

大阪大学理学研究科の豊田質量分析研究室は、1930 年代に日本で初めて質量分析計を開発した大阪大学理学部物理学科の浅田・緒方グループの流れを汲む、日本を代表する質量分析研究グループの 1 つであり、斬新なアイデアで日本のみならず世界の質量分析技術をリードしてきた。筆者らは紀本電子工業株式会社と共同で、豊田質量分析研究室のもつ最先端質量分析技術を活用し、従来の測定法では測定できなかった有機化合物も含めて、PM<sub>2.5</sub> 有機成分あるいは VOCs 全ての化学組成と濃度を網羅的にその場で直接実時

間測定でき、未知物質に対しては分子組成推定や物質推定までも可能にする、革新的な質量分析装置の開発を始めた。

PM<sub>2.5</sub> 中や大気中 VOCs の有機成分や化学組成分析には、1970 年代からガスクロマトグラフィー (GC) 法や液体クロマトグラフィー (LC) 法といった混合物質分離法が用いられてきた。豊田が「新しい大気汚染 Beijing Winter Severe Haze: 科学的理解を深めるには何が必要か?」に詳述しているように、クロマトグラフィー法による物質分離には数 10 分程度必要であり、実時間での化学物質の変動追跡には適していない。また物質分離カラムや測定条件の選択によって検出できる化学物質群が限定されるという制約もある。これまでは事実上“クロマトグラフィー法で検出可能”な、“限られた範囲”の有機物質だけが測定されているのが実情である。「PM<sub>2.5</sub> の謎」を解くために、未知なる物質を測定するツールとしては力不足である。

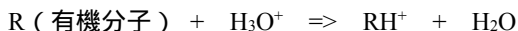
制約となっているクロマトグラフィー部を除けば、測定可能な有機物質の範囲も広がるはずである。しかし、大気中の PM<sub>2.5</sub> 有機成分や VOCs の多様さと複雑さは並大抵ではなく、クロマトグラフィー法による化学物質の分離なしに、広範な有機物質を一挙に測定することは困難であった。そこで我々は、有機分子を壊さずにソフトにイオン化できるプロトン移動反応 (PTR) イオン化技術と、混合物も十分に分離して検出が可能な超高質量分解能質量分析技術という、2 つの先端質量分析技術を融合・駆使することで、この謎の PM<sub>2.5</sub> 有機物質や VOCs に立ち向かうことにした。

## 2) プロトン移動反応(PTR)ソフトイオン化と超高質量分解能による質量分析の利点

質量分析では、電荷を持った分子や元素 (イオンと呼ばれる) が、電場や磁場中においてイオンの質量( $m$ )に応じて異なる挙動を示す点を利用することで、様々な物質を質量 (正確には質量( $m$ )と電荷量( $z$ )の比である質量電荷比:  $m/z$ ) ごとに分離し検出している。例えば、お酒に含まれるアルコールであるエタノール (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) の質量は 46.04186<sup>(7)</sup>、一般にシンナーと呼ばれるトルエン (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) の質量は 92.06260<sup>(7)</sup>、ガソリン中に含まれるオクタン (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)

の質量は 114.14084<sup>(7)</sup>。このように質量分析では、化学物質によって質量が異なることを利用して、化学物質の分離と測定を行っている。また逆に、未知物質からのイオンが検出されても、そのイオンの質量を小数点以下 3~4 桁目まで正確に測定できれば、未知物質の分子組成 ( $C_xH_yO_zNa$ ) まで推定できる利点がある。しかし、一般に広く用いられているイオン化法(例えば電子イオン化法)では、有機分子はイオン化時に壊され断片化してしまい、1つの有機分子から 10~20 以上のイオンが生成され質量スペクトルは複雑になってしまう。その結果、多数の有機物質が混合した PM<sub>2.5</sub> や VOCs を、従来のイオン化法で直接質量分析すると、得られる質量スペクトルは非常に複雑になり、それぞれの有機分子を分離し検出・測定することはほぼ不可能となる。また未知物質を、精密な質量測定から同定することは不可能である。

そこで本プロジェクトでは、有機分子を壊すことなく“ソフト”にイオン化させるプロトン移動反応(PTR)イオン化を用いている。PTRイオン化では、水分子 H<sub>2</sub>O に水素イオンであるプロトン H<sup>+</sup>を付加させた H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>イオンを生成させ<sup>(8)</sup>、測定したい有機ガスとを混合させ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>イオンから有機分子(R)へのプロトン(H<sup>+</sup>)移動反応を利用してイオン化させている(次式)。



有機分子は壊されることなく、プロトン(H<sup>+</sup>)を付加された RH<sup>+</sup>としてイオン化される。この他に、PTRイオン化は“殆どの”有機分子をイオン化できるという優れた汎用性を持っている。これらの優れた特徴を持つ PTRイオン

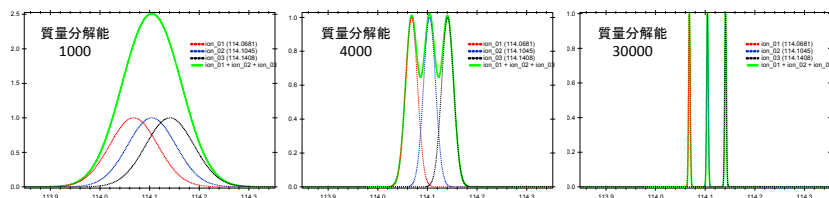


図3 類似質量を持つイオンが、質量分解能の違いによって、どのように分離されて検出されるかのシミュレーション。大気中に混在するメチルグリオキサール ( $C_3H_4O_2$ , 72.0211, 赤), ブタノール ( $C_4H_8O$ , 72.0575, 青), ペンタン ( $C_5H_{12}$ , 72.0939, 黒) を想定。緑は 3 つのイオンピークの和。3 つを完全に分離して測定するには 5000 以上の質量分解能が必要。



化法は、PM<sub>2.5</sub> 有機成分や VOCs 中の複雑で多様な有機物質を直接かつ網羅的に一斉質量分析するにはうってつけである。

しかし、有機分子を壊さずにイオン化を行う PTR イオン化法だけでは、PM<sub>2.5</sub> 有機成分あるいは VOCs を網羅的に一斉直接質量分析することはおぼつかない。PM<sub>2.5</sub> 有機成分や VOCs の有機物質の多様さは並大抵ではなく、従来の質量分析計ではこれらの混合物中の有機分子ひとつひとつを分離し区別して測定することができないからである(そのために従来法ではクロマトグラフィー法による物質分離が行われていた)。例えば、大気中に存在するアセトン (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, 58.04186) はこれまた大気中に存在するグリオキサール (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 58.00548) と非常に似通った質量をもっており (質量の違いは 0.03638), 質量 0.1 ~ 1 程度の違いしか測定できない従来型の質量分析計では、この 2 つの化合物を区別することができない。既知の VOCs のなかでも、メチルグリオキサール (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 72.02113) とブチルアルデヒド (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, 72.05751) とペンタン (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, 72.09390) や、オクタン (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, 114.1408428) とヘプタアルデヒド (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O, 114.10446) など、僅かに分子質量が異なる有機分子が多数存在する。PM<sub>2.5</sub> 有機成分あるいは VOCs を網羅的に一斉直接質量分析するには、質量が類似の有機分子同士、また夾雑物と目的の有機分子とを、それぞれ個別のイオンとして区別できなくてはならない。それには非常に高い質量分解能が必要である。質量分解能<sup>9)</sup>とは、質量分析計がどれだけ近い質量 (正確には質量電荷比:  $m/z$ ) を持つ 2 つのイオンを十分に分離できるかの指標である。図 3 に例を示す。質量分解能が 1000 の質量分析計では、分子質量の違いが僅かであるメチルグリオキサール、ブチルアルデヒドペンタンは全く区別できず、1 つのイオンとしてしか認識されない。しかし質量分解能が 30000 あれば、3 つの有機分子は明確に分離され、各々の有機分子を個別に測定することが可能となる。

従来法のようにクロマトグラフィー法による物質分離を用いずに、質量分析計で直接、PM<sub>2.5</sub> 有機成分あるいは VOCs の含まれる全ての有機分子を網羅的に一斉測定するには、有機分子を壊さずに“ソフト”にイオン化する手法と、僅かな質量の違いを区別できる非常に高い質量分解能が必要である。

### 3) プロトン移動反応イオン化超高分解能質量分析計の試作と評価

プロトン移動反応を用いた有機物質ソフトイオン化と、超高分解能質量分析計とを組み合わせた先端質量分析技術の有効性を確認するために、まず実験室において、市販の超高分解能質量分析計であるフーリエ変換イオンサイクロトロン質量分析計 (FT-ICR-MS) に、自作のプロトン移動反応イオン化部を取りつけた試作機を開発した。FT-ICR-MS は 3~50 万という非常に高い質量分解能を持っているが、図 4 に示すように液体ヘリウムによって冷却された超伝導マグネットが必要であり、総重量も数トンにも達する。このため FT-ICR-MS を大気汚染の現場に持ち出し、現場でリアルタイム測定を行うことは残念ながら不可能である。しかし、高い質量分解能での測定を安定に容易に行うことができ、また市販品であるため操作や測定データの取扱が容易であるなどの利点があるため、初期テストとしてこれを用いた。

図 4 は開発したプロトン移動反応 (PTR) イオン化部と、PTR イオン化部を取り付ける FT-ICR-MS の写真である。この PTR イオン化部の上流部で

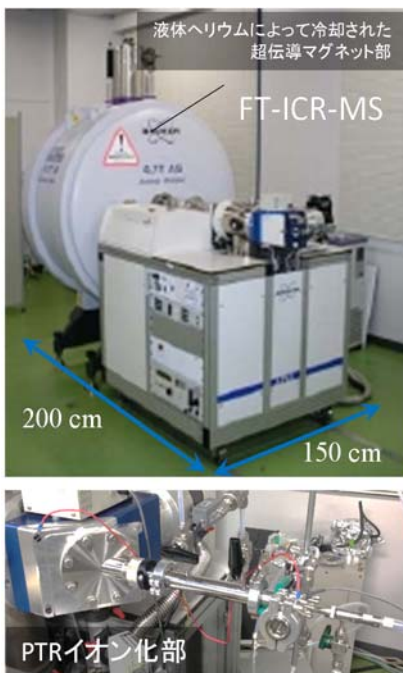


図 4 大阪大学理学研究科で試作したプロトン移動反応イオン化超高分解能質量分析計。上段：試作機に用いた市販のフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (FT-ICR-MS, Bruker 社製)。3-10 万の非常に高い質量分解能を持つが、液体ヘリウム冷却の超伝導マグネットが必要であり、総重量は数トンにも達する。下段：製作したプロトン移動反応 (PTR) イオン化部。試薬イオンである  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンを作り、測定対象の有機ガスと混合させ、プロトン移動反応によって、有機分子 (R) を壊すことなく  $\text{RH}^+$  に“ソフト”にイオン化させる。イオン化された有機分子は FT-ICR-MS で質量分析される。

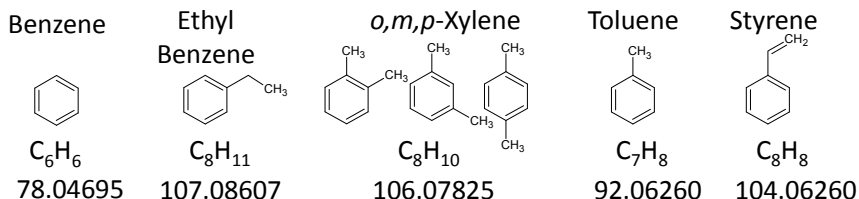


図5 試作したプロトン移動反応イオン化超高分解能質量分析計の評価のためのテスト測定に用いた標準混合ガスに含まれる揮発性有機化合物 (VOCs) の化学構造と分子質量。典型的な芳香族炭化水素化合物でありかつ代表的な VOCs である。各 VOCs の濃度は 1 ppmv。

試薬イオンである  $\text{H}_3\text{O}^+$  を生成させたのち、測定する有機物質を導入して  $\text{H}_3\text{O}^+$  と混合させて  $\text{H}_3\text{O}^+$  から有機分子へのプロトン移動反応を誘起させ、有機分子を壊すことなくソフトにイオン化させる。イオン化された有機分子は FT-ICR-MS に導かれ、質量分析され、各イオンの強度と、正確な質量電荷比 ( $m/z$ ) が測定される。

図5に示す芳香族炭化水素化合物の混合標準ガスを試験測定し、得られた質量スペクトルが図6である。混合標準ガスには典型的な VOCs の一種であるトルエン、スチレン、キシレンなどが混合されている。図6の質量スペクトルが示すように、これらの VOCs は、PTR イオン化によってプロトン付加イオン ( $\text{RH}^+$ ) あるいは  $\text{R}^+$  として “壊されることなくソフト” にイオン化されていることが分かる。また測定された各イオンの精密質量は、各 VOCs の分子イオン  $\text{R}^+$  やプロトン付加イオン  $\text{RH}^+$  と小数点以下 3 桁目まで一致しており、図中に示された各イオンの割り振りが妥当かつ正しいことを支持している。

図6の Xylene+  $\text{H}^+$  とアサインされている  $m/z$  107.08607 のイオンピークをよく見ると、僅か 0.03634 ほどずれた  $m/z$  107.0492 に別のイオンピークが存在していることが分かる。 $m/z$  107 において僅かに 0.03634 ほど異なる 2 つのイオンを独立に検出するには、最低でも 6000 の質量分解能が必要である。通常の質量分析計 (質量分解能 2000 以下) では分離できず、“高” 分解能質量分析計として販売されている質量分析計 (質量分解能 4000 ~ 5000 程度)

によっても分離することが困難である。FT-ICR-MS の持つ超高質量分解能 ( ~ 30000 以上 ) が非常に有益であることを示している。

$m/z$  107.0492 のイオンであるが、図 5 に示した混合標準ガス中の VOCs には  $R^+$ あるいは  $RH^+$ として精密質量が小数点以下 3 桁目までよく一致するも

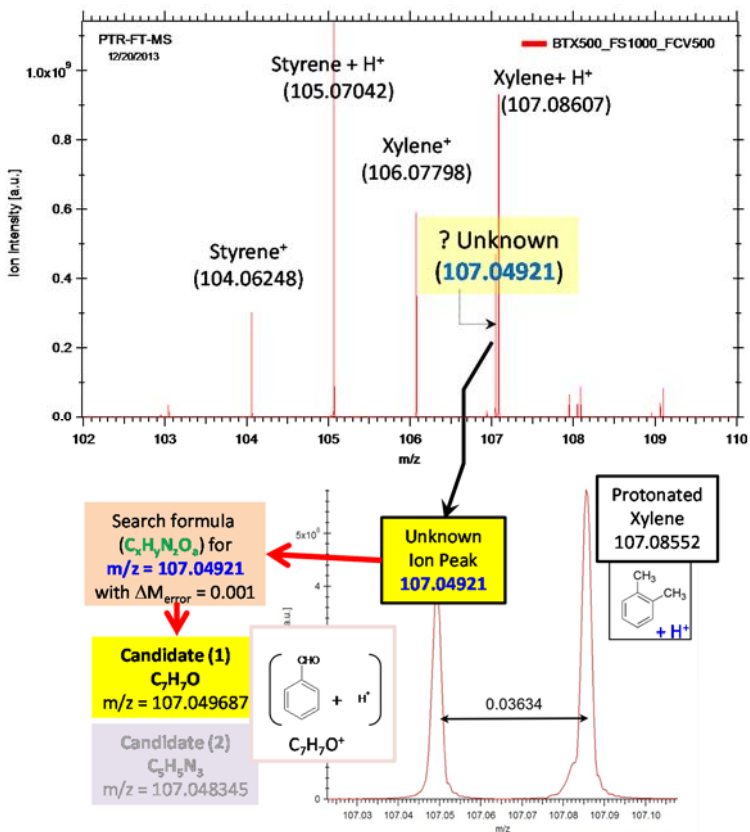


図 6 試作したプロトン移動反応イオン化超高質量分解能質量分析計を用いて、標準混合ガスを測定し得られた質量スペクトル。上図の各イオンに対して示されている値は、測定によって得られた各イオンの精密質量であり、図 5 に示された標準混合ガス中の VOCs から計算される精密質量とよく合致している。下図：Xylene +  $H^+$ のイオンと僅かに  $m/z$  0.03634 異なる未知イオン  $m/z$  107.04921 の同定。測定された精密質量から  $C_xH_yN_zO_a$  と仮定し分子組成を探索した結果、 $C_7H_7O^+$ であると結論付けた。なお近接するこの 2 つのイオンピークを分離して測定するには 6000 以上の質量分解能が必要である。

のが見当たらないことが分かる。すなわち“未知・未同定イオン”である。

この未知・未同定イオンを同定するために、まず測定した精密質量  $m/z$  107.08607 に一致する質量を持つ分子組成を、コンピューター支援ソフトウェアで探索した。分子組成として C, H, N, O 原子を持った有機化合物 ( $C_xH_yN_zO_a$ ) を想定し、また化合物探索の許容質量誤差を 0.001 とした。探索の結果、 $C_7H_7O^+$  と  $C_5H_5N_3^+$  の 2 つが候補として上ってきた。窒素分子を 3 つ持つ化合物は非常に稀であり、大気中に存在するとは考えにくい。そのためこのイオンピークの分子組成は  $C_7H_7O^+$  であると結論付けた。トルエンが酸化された際に生成されるベンゾアルデヒド ( $C_6H_5-CHO$ ) に、プロトンが付加されて生成されたイオンではないかと考えている。

テスト実験が示すように、PTR イオン化法を使って有機分子を壊すことなくソフトにイオン化させ、超高質量分解能を利用し有機分子ごとに各々検出すれば、PM<sub>2.5</sub> や VOCs 中の混在する多様な有機分子を網羅的にしかも一斉に直接測定することが十分に可能である。

## 4. おわりに

PTR イオン化法による有機分子のソフトなイオン化と、超高質量分解能を生かした精密質量の測定の組み合わせは、PM<sub>2.5</sub> や VOCs 中の混合有機物質の直接一斉分析に活用できるだけでなく、未知有機物質の同定にも非常に有効であることが実験室実験からも明らかとなった。この先端質量分析技術をフル活用した、プロトン移動反応 (PTR) ソフトイオン化と超高質量分解能による質量分析は、「PM<sub>2.5</sub> の謎」を解くためブレークスルーをもたらす、新しい化学分析・観測ツールとして非常に有望であるといえる。

しかし、試作した PTR イオン化超高分解能質量分析計は、重さが数トンもあり、また液体ヘリウムの冷却が必要など、PM<sub>2.5</sub> 汚染の現場に持ち出し、現場で PM<sub>2.5</sub> 汚染の原因物質を測定や観測をすることは困難である。現場やフィールドでの測定や観測を行うには、フィールドに持ち出せるサイズでありながら、FT-ICR-MS と同様に高い質量分解能を持つ質量分析計が必要で

ある。そんな高性能かつ小型の質量分析計があるのか？

本稿の筆者の1人である豊田が、世界に先駆けて開発したユニークな質量分析計 MULTUM が、唯一この条件を満たす質量分析計である。図7に示すように、MULTUM は液体ヘリウムや液体窒素など全く必要とせず、大きさもデスクトップコンピューター程度でありながら、FT-ICR-MS に匹敵する3-10万の質量分解能を持っている。現在、このMULTUM にPTR イオン源を取り付けてフィールドに持ち出し現場で測定が可能な PTR-MULTUM の開発を始めたところである。予算の裏付けがないなど道のりは険しいが、「PM<sub>2.5</sub>の謎」を解くには通らねばならない関所である。この大阪発の挑戦を結実させ、「PM<sub>2.5</sub>の原因物質」を突きとめるツールを創り上げ、日本のみならず中国や世界に貢献できればと思っている。



図7 豊田らが世界に先駆けて開発した、マルチターン飛行時間型質量分析計 (MULTUM)。デスクトップコンピューター程度の大きさでしかないが、超高分解能質量分析計である FT-ICR-MS に匹敵する 3-10 万の質量分解能を持つ。現在、この MULTUM だけがフィールドに持ち出せる唯一の超高分解能質量分析計である。

(注)

- (1) 例えば環境省微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書,  
<http://www.env.go.jp/air/report/h20-01/index.html>, 2008.
- (2) Zhang, J.K., Y. Sun, Z.R. Liu, D.S. Ji, B. Hu, Q. Liu, and Y.S. Wang, Characterization of submicron aerosols during a month of serious pollution in Beijing, 2013, Atmospheric Chemistry and Physics 14, 2887-2903, 2014.
- (3) 鶴野伊津志, 弓本桂也, 原由香里, 板橋秀一, 金谷有剛, 杉本伸夫, 大原利真, 何故 2013 年冬季の中国で PM<sub>2.5</sub> が高濃度になったか?, 大気環境学会誌 48, p. 274-280, 2013.
- (4) He N., K. Kawamura, K. Okuzawa, Y. Kanaya, and Z. F. Wang, Diurnal variations of total carbon, dicarboxylic acids, ketoacids and  $\alpha$ -dicarbonyls in aerosols in the northern vicinity of Beijing, Atmospheric Chemistry and Physics Discussions 13, 16699-16731, 2013.
- (5) VOCs は volatile organic compounds の略であり, 揮発性の有機化合物(有機ガス)を指す。身近な例を挙げればガソリンやシンナー, アルコールといった有機溶媒が蒸発しガス化したもの,あるいは森林で感じる森林・木の香り(テルペン類)である。
- (6) 加藤俊吾, 中嶋吉弘, 梶井 克純, O<sub>x</sub> 生成に関わる未計測 VOC について, 大気環境学会誌 47, p.A2-A5, 2012.
- (7) 通常は, 分子や原子の質量として分子量や原子量が用いられる。一般に, 分子や原子には質量の異なる同位体が存在しているため(下の炭素の例を参照), 同位体の存在比を考慮した平均の物質の質量が分子量や原子量となる。一方, 質量分析においては, 同位体はそれぞれ質量(正確には  $m/z$ )の異なるイオンとして検出される。実際の質量分析測定においては, 天然存在比からも分かるように, 最も寄与比の高い同位体のイオンが最も強く検出される。本稿では簡単のために, 実際の質量分析で最も大きなイオンピークが検出される「存在量が最も多い同位体の質量: モノアイソトピック質量」を平均分子量の代わりに示してある。

炭素(C)

同位体: 12.0000 と 13.0000 の原子質量を持つ 2 つ

天然存在比: 100 : 1.08

原子量: 12.0107±0.0008 (同位体の存在比を考慮した平均の質量)

モノアイソトピック質量: 12.0000 (最大存在比を持つ同位体の質量)

- (8) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>イオンは, 化学分析・実験などにおいて化学反応を意図的に起こす試薬のように用いられるため, 一般に“試薬イオン”と呼ばれる。

- (9) 質量分解能は、質量分析計がどれだけ近接した2つのイオンピークを分離して検出できるか指標であり(図3), 2つのイオンがやっと区別できる条件での、2つのイオンの質量の違い( $\Delta m$ )とイオンの質量( $m$ )との比 $m/\Delta m$ で定義される。質量分解能が高ければ高いほど、質量の近いイオンを分離して検出できる。たとえば  $m/z$  99.9 と 100 のイオンをやっと区別できる場合には質量分解能は  $100/0.1 = 1000$ 。 $m/z$  99 と 100 のイオンをやっと区別できる場合に質量分解能は  $100/1 = 100$  となる。一般に質量分解能 4000 以上を持つ質量分析計を“高分解能”質量分析計, また質量分解能 10000 ~ 50000 以上を持つ質量分析計を“超高分解能”質量分析計と呼ぶ。