京都工芸繊維大学

氏　　名	しょ　せつ **初　雪**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第 1038 号
学位授与の日付	令和 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　物質・材料化学専攻
学位論文題目	**加熱前処理装置を備えたガスクロマトグラフ-質量分析計を用いる環境中有害物質の動態解析法及び熱抽出法の開発**
審査委員	(主査)教授　前田耕治 教授　堀内淳一 准教授　吉田裕美 准教授　布施泰朗 京都大学環境安全保健機構附属環境科学センター教授 平井康宏

論文内容の要旨

ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）は、無極性から中極性の揮発性有機物質（VOCs）及び半揮発性有機物質（SVOCs）の分析に最も広く使用されている装置である。優れた分離性能と質量情報を有しており、微量成分の定量分析だけでなく、化合物構造の推定にも使用されている。GC に注入する試料は主に少量の液体であるが、多様な前処理装置を GC-MS に装備することにより、分析対象物の形態や注入量を更に広げることができる。VOCs の分析が可能な自動前処理装置としてヘッドスペース（HS）サンプラーとサーマルディソープション（TD）サンプラーがある。通常 SVOCs 分析の公定法では、大量な有機溶媒を使用して目的成分を抽出し、GC-MS で分離分析することが推奨されている。また、重水素化物をサロゲート物質として使用し、目的成分の回収率を補正することが要求されている。この煩雑な前処理に対して、HS-GC-MS 法と TD-GC-MS 法は、自動前処理装置により試料を加熱して目的成分を抽出し、GC-MS で分離分析できる非常に簡易で高感度な分析法である。

HS サンプラーは試料が封入されたバイアルを一定時間保温し、ヘッドスペース（気相）と試料（液相又は固相）が平衡（気液平衡又は固気平衡）に達した後、ヘッドスペースガスの一部を GC に導入するための装置である。HS 法では高温加熱できる密封バイアル内の環境を反応容器として利用可能であり、生成ガスをオンラインで定性・定量する手法が想定できる。HS サンプラーのバイアルを One Pot 反応容器として開発することで、自動前処理装置の適用分野を拡大することができる。

ダイオキシン類特別措置法により厳格に管理された廃棄物焼却処理施設では、燃焼ガスが 800 ℃で 2 秒以上滞留するため有機物質の殆どが熱分解され、大気への排出量が少ないと考えられていた。しかし、小口らの調査により、多くの VOCs が排ガス中に存在していることが明らかとなった。特に 1,4-ジオキサンとアルデヒド類が、排ガス処理過程の中和集塵を行う消石灰塗布バグフィルターの通過後に大きく増加しており、その非意図的生成物の生成機構は不明であった。これらの有害物質の排出量を削減するために、バグフィルター内の環境を再現し、未解明な非意図的

反応機構を簡便に調査する方法が必要である。HS サンプラーは、バグフィルター内の化合物の構成及び加熱処理過程を反映できる。HS-GC-MS を用いた One Pot 分析法は、非意図的反応機構の解析に有効である。第 2 章では、廃棄物焼却処理装置のバグフィルターで生成した 1,4 ジオキサンの生成機構を研究した。その結果、1,4 ジオキサンは、高反応性消石灰製造時に乳化剤として使用され、残存したエチレングリコール等が二分子脱水縮合の環化反応により生成していることを明らかにした。第 3 章では、高反応性消石灰が塗布されたバグフィルター上で非意図的に生成されるアルデヒド類の生成機構を解析し、アルコール類との接触酸化反応、及び乳化剤として使用され、残存したアミン類と酸性ガスとの反応であることを明らかにした。
近年、HS サンプラーの高性能化により、低温領域における水中 VOCs の分析だけでなく、300 ℃までの高温領域における SVOCs の分析が可能になった。しかし、300 ℃付近の分析に高温 HS 法を用いる場合、「分析部材の選定」「バイアルにおける目的成分の酸化分解の防止」「分析部材による目的成分の分解/吸着の低減」「分解/吸着から目的成分を保護できる分析系の創出」の課題がある。第 4 章では HS-GC-MS を用いた多環芳香族炭化水素（PAHs）の分析条件を最適化することで、上記の問題を解決した。HS 法による SVOC である PAHs の精密定量に初めて成功した。
TD は、熱脱着チューブ内の充填材にトラップされた気体試料、または直接充填した固体試料を加熱し、熱脱着された成分を GC に導入するための装置である。400 ℃までの加熱が可能であり、熱脱着した全ての成分を GC に全量で注入することができるため、HS 法より高感度に SVOCs を分析できる。しかし、試料中のマトリックスの影響の低減、高沸点成分の熱抽出率を高めることが課題となっている。大気中の PAHs は主に微小粒子状物質（PM2.5）に含有されており、その濃度が全世界で監視されている。PM2.5 は様々なマトリックスを含有するが、PAHs は通常数 ng m-3 レベルの低い濃度で存在している。従って、マトリックスの影響を最小限に抑えた精密分析法が必要である。第 5 章で PAHs の分析に適したアナライトプロテクタントの最適化、及び熱抽出率を向上させるための熱抽出助剤（界面活性剤）の新規応用法を開発し、これらの課題を解決した。
本研究では、HS サンプラーの性能を最大化する分析方法を開発しただけでなく、HS-GC-MS を自動反応解析装置として使用することで、全く新しい分野の応用法を開発した。また、TD サンプラーにおける熱脱着率を向上させるために界面活性剤が熱抽出助剤として機能することを見出しており、TD 法に限らず、加熱前処理によって目的成分を抽出する他の分析にも広く適応できる概念を構築した。

論文審査の結果の要旨

申請者は、自動前処理装置であるヘッドスペース（HS）サンプラーとサーマルディソープション（TD）サンプラーを装備したガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）用い、複数の新規熱抽出手法を開発し、これまで分析困難であった半揮発性有機物質（SVOCs）の定量精度を大幅に向上させることに成功した。また、HS サンプラーを One Pot 反応容器として使うことで、廃棄物処理施設内での排ガス処理過程を再現し、未解明な有機物動態を解析するという新規な活用法も提案した。

学位論文では、一般的分離分析法のなかでの GC-MS の位置付け、また同法における前処理装置の重要性、とくに HS サンプラーと TD サンプラーの役割とそれらの現状の問題点（1 章）、申請者自身の研究内容に係る、HS による廃棄物処理装置内の動態解析への応用（2 章，3 章）、これまで煩雑かつ環境負荷の高い前処理を要した SOVCs の一種である多環芳香族炭化水素の分析に HS、及び TD サンプラーを適用した結果（4 章、5 章）について述べられており、申請者の研究が GC-MS の適用可能性を拡大し環境有害物質の分析にも有効であると判断し、学術的かつ実用的意義を認めた。とくに、以下の点において学術的価値が高いと判断した。

第 1 に、HS サンプラーを高い温度範囲まで使えるように改良したことで、反応解析が困難な廃棄物の燃焼炉内の反応を HS サンプラーで種々の条件にて検証し、実際に大気中に放出されていた 1,4-ジオキサン等の有害物質の発生原因を特定した。この方法論の確立は、今後、燃焼炉の改善に向けた実証研究につながるものと期待される。

第 2 に、従来、多量の有機溶媒を必要とした溶媒抽出による前処理に代わる方法として、HS 及び TD サンプラーを活用して目的物質を GC-MS へ導入する「熱抽出」という前処理法を確立したことは、GC-MS に適用できる環境物質の範囲を飛躍的に拡大し、その定量の精確さを向上させた点で大変意義深いと判断した。

なお、本論文は、査読制度のある学術雑誌に掲載済みの以下の論文 4 編を基礎としており、すべて申請者が筆頭著者である。

【学位論文の基礎となった論文】

(1) 初雪，布施泰朗，“ヘッドスペース GC/MS を用いた産業廃棄物焼却処理装置の高反応石灰塗布バグフィルター上における 1,4-ジオキサン発生機構の解析”
分析化学, Vol. 68 (5), pp. 339-342 (2019). [DOI: 10.2116/bunsekikagaku.68.339]

(2) Xue Chu, Yasuro Fuse, Takato Sasaki, Ichiro Aizawa, Masahiro Oguchi, Yuichi Miyake, “Unexpected aldehyde generation in the exhaust gas at waste incineration facilities”
Analytical Sciences, Vol. 35 (12), pp. 1347-1352 (2019). [DOI: 10.2116/analsci.19P234]

(3) Xue Chu, Akira Aono, Koki Tanaka, Yusuke Miyake, Yasuro Fuse, “Thermal extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric 2.5 μm particulate matter collected on a filter paper using a high-temperature headspace method”
Analytical Sciences, Vol. 37 (12), pp. 1727-1733, (2021). [DOI: 10.2116/analsci.21P126]

(4) Xue Chu, Takato Sasaki, Akira Aono, Yukihiko Kudo, Koki Tanaka, Yasuro Fuse, “Thermal desorption gas chromatography-mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric fine particulate matter”
Journal of Chromatography A, Vol. 1655, 462494 (2021). [DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462494]