

GC 大量注入法を用いたカビ臭物質 (ジェオスミン・2-MIB) の高感度分析

○谷澤 春奈¹, 杉原 万理²

(¹株式会社アイスティサイエンス, ²ジャスコインタナショナル株式会社)

【はじめに】

ジェオスミンおよび 2-メチルイソボルネオール (以下 2-MIB) は、水道水中のカビ臭原因物質として知られているが、平成 16 年 4 月の水道法改定により、水質基準項目として 0.01 $\mu\text{g/L}$ (10ppt) という低い基準値が設定され、定量下限値としてはさらにその 1/10 の 0.001 $\mu\text{g/L}$ (1ppt) という極めて低い値が求められている。今回、GC 大量注入法と固相抽出法を用い、GC/MS および GC/MS/MS によるこれらのカビ臭物質の安定した高感度分析を検討したので報告する。

【方法】

装置

注入口：胃袋型インサートを備えた GC 大量注入口装置 LVI-S200 (アイスティサイエンス社製) を GC/MS および GC/MS/MS に搭載した。

GC/MS: Jms-Q1000GC (日本電子社製)、オートサンプラーには多機能オートサンプラーCombiPAL (AMR 社製) を用いた。

GC/MS/MS: Quattro micro GC (ジャスコインタナショナル社製)、オートサンプラーには 7683B (アジレント社製) を用いた。

標準品；標準品はジェオスミン標準原液、2-メチルイソボルネオール標準原液 (水質試験用カビ臭物質標準溶液：関東化学社製) を用いた。(Fig.1)

前処理法；前処理法を Fig.2 に示す。河川水 (紀ノ川) 100mL を SAIKA-SPE PBX (20mg) (ポリマー系コンビネーションカラム：アイスティサイエンス社製) に通水後、超純水 2mL \times 2 回で試料を入れた容器を洗浄し、洗液として上記固相ミニカラムに通水した。その後、5 分間吸引乾燥し水分を除去し、アセトン:ヘキサン (3:7)1mL で溶出後、1%ポリエチレングリコール(200)+10ppm フェナントレン d 体/アセトン溶液を 2 μL 添加し 1mL に定容 (100 倍濃縮) し、試験溶液とした。大量注入口装置を用いて GC/MS および GC/MS/MS にその試験溶液を 25 μL 注入し、測定を行った。

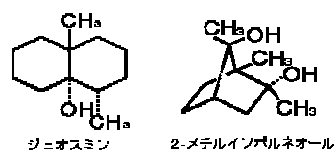


Fig.1 Structure & Physical Chemistry

M.f. C ₁₂ H ₂₂ O	M.f. C ₁₁ H ₂₀ O
Mol.wt. 182	Mol.wt. 168
水質基準値 0.01 $\mu\text{g/L}$	水質基準値 0.01 $\mu\text{g/L}$

河川水 100mL

固相SAIKA-SPE PBX (20mg)*1:保持

*1 PBX;ポリマー系コンビネーションカラムの総称

洗液:超純水 2mL \times 2

吸引乾燥:5分間

溶出:アセトン:ヘキサン(3:7) 1mL

1%ポリエチレングリコール(200)+10ppmフェナントレンd体/アセトン 2 μL

定容(1mL)

アセトン:ヘキサン(3:7)で1mLに定容 (100倍濃縮サンプル)

GC/MS, GC/MS/MS測定 (25 μL 注入)

Fig.2 Scheme of sample preparation

添加回収試験; 上記前処理法に従い添加回収試験(n=5)を行った。添加濃度は、試料中濃度 0.1 μg/L(基準値の 10 倍)で行い、0.01 μg/L(基準値)ではシリンジスパイク試験を行い定量限界を確認した。

機器測定条件; GC/MS および GC/MS/MS 測定条件を Table1, 2 に示す。

PTV Injector	LVI-S200 (AiSTI Science) : Stomach Insert
Injectoin Temp.	70°C(0.3min)-120°C/min-240°C-50°C/min-260°C(20min)
Auto Injector	Combi PAL (AMR) : 50 μL syringe
Injection Volume	25 μL
GC	Agilent 6890N
Pre-column	Deactivated silica capillary tube 0.32mm×0.3m
Column	MIGHTY Cap ENV-5MS 0.25mm i.d.× 30m, df.0.25 μm
Column Oven Temp.	50°C (3min) -10°C/min-180°C-25°C/min-310°C (5min)
Splitpurge	150mL/min(0.25min)-0(2.75min)-50mL/min(2min)-20mL/min
MS	JMS-K9 (JEOL)
Detector Temp.	280°C
MS Method	SCAN : 50-250 SIM : m/z=83,97,111,112,125,126,149 (Geosmin) m/z=95,107,108,135,150 (2-MIB)

Table.1 Condition of GC/MS

PTV Injector	LVI-S200 (AiSTI Science) ; Stomach Insert
Injector Temp.	70°C(0.3min)-120°C/min-240°C-50°C/min-260°C (20min)
Auto Samplor	Agilent 7683B; 50 mL Syringe
Injection Volume	25 μL
GC	Agilent 7890A
Column	DB-5MS, 0.25mm i.d.×30m, df: 0.25mm
Column Oven Temp.	50°C (3min) -10°C/min-180°C-25°C/min-310°C (5min)
Splitpurge	100mL/min(0.28min)-0(2.72min)-50mL/min(2min)-20mL/min
MS	Quattro micro GC (Waters)
MS Method	MRM 112 > 97, 112 > 79, 112 > 83 (Geosmin) 108 > 93, 95 > 67, 135 > 93 (2-MIB)
Detector Temp.	280 °C
Multiplier	500V

Table.2 Condition of GC/MS/MS

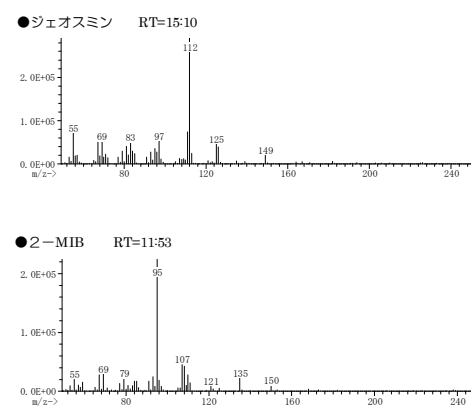


Fig.3 MS Spectrum

【結果と考察】

河川水を用いて添加回収試験 (0.1 μg/L) を行った結果、ジェオスミンと 2-MIB 共に回収率 90%以上、RSD も 10%未

満と良好な結果が得られた (Table.3)。スパイク回収率もほぼ 100%と、GC/MS 測定においてもマトリックスの影響もなく定量できていると考えられた。

試料中濃度 0.01 μg/L (基準値) の GC/MS/MS のクロマトグラムを Fig.4 に示した。スタンダード (下段) は非常に感度良く、前処理を行った河川水に同濃度をシリンジスパイクしたクロマトグラム (中段) も、2-MIB は夾雑成分の影響を若干受けているものの、ジェオスミンは全く影響を受けず、高選択的に定性でき、基準値レベルで十分定量できることがわかった。

大量注入を用いることでカビ臭物質の高感度分析が可能になり、同時に前処理においても 500mL 必要であった検水が 100mL に少量化できるなど前処理のスケールダウンが図れ、迅速分析も可能になった。

Table.3 Recovery and Reproducibility added to river water (Kinokawa in Wakayama) (% , n=5)

compounds name	GC/MS			GC/MS/MS		
	Average	RSD	spike	Average	RSD	spike
Geosmin	100.4	1.7	104.8	104.6	9.3	101.2
2-Methylisoborneol	92.9	2.4	101.2	103.2	6.0	116.7

*Sample were spiked at 0.1 μg/L(0.1ppb) of Geosmin and 2-MIB

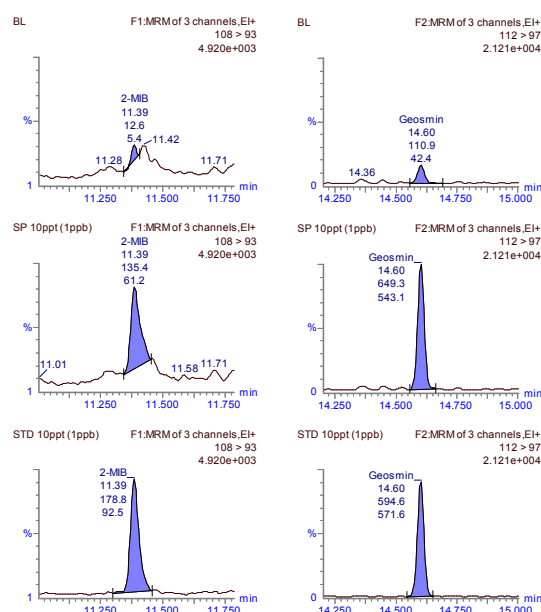


Fig.4 GC/MS/MS Chromatograms of Geosmin and 2-MIB (high: Blank in water, middle:0.01 μg/L spiked in river water, low:Standard 0.01 μg/L)