

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

株式会社アイスティサイエンス ○谷澤春奈
ジャスコインタナショナル株式会社 杉原万理

AiSTI SCIENCE



目的

- 大量注入によるカビ臭物質の高感度分析
 - 基準値($0.01 \mu\text{g/L}=10\text{ppt}$)の感度確保
 - 再現性、直線性確認
- 大量注入による前処理のスケールダウン
 - 試料の少量化による前処理の簡易・迅速化
- 添加回収試験による評価
 - 河川水での添加回収試験による回収率および再現性確認

AiSTI SCIENCE

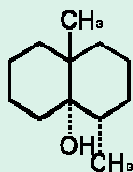
大量注入法について

★GC大量注入法のメリット

- 前処理操作の小スケール化
- 濃縮操作の省略
- 10~100倍の感度向上
- SCAN分析が可能

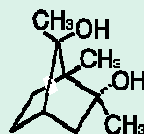
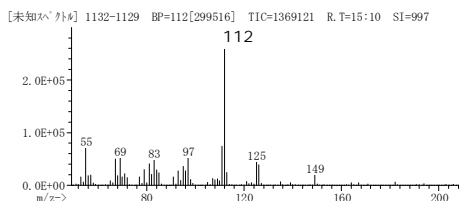


構造式・物性&MSスペクトル



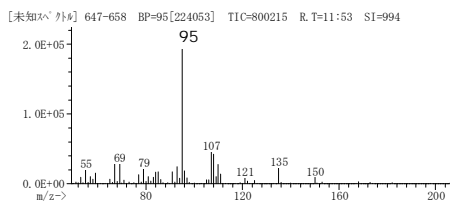
ジェオスミン

M.f. $C_{12}H_{22}O$
 Mol.wt. 182
 水質基準値 0.01 μ g/L



2-メチルイソボルネオール

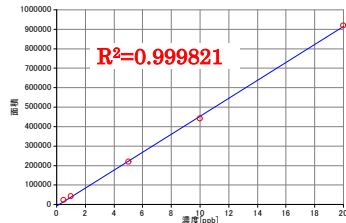
M.f. $C_{11}H_{20}O$
 Mol.wt. 168
 水質基準値 0.01 μ g/L





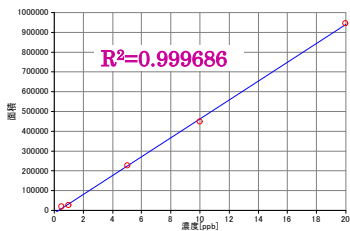
再現性 & 直線性(GC/MS:SCAN)

● ジェオスミン



Geosmin					Area
測定回数	0.5ppb	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
1	20646	37285	203838	412432	846342
2	20610	37963	205876	420291	878355
3	21683	38099	202236	422231	862223
4	21529	36860	205734	416268	837321
5	20845	35301	202641	402771	843056
Average	21063	37101	204065	414799	853459
RSD(%)	2.4	3.0	0.8	1.9	2.0

● 2-MIB



2-MIB					Area
測定回数	0.5ppb	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
1	18372	24830	209296	418293	870160
2	17543	25178	209574	427842	918155
3	19257	25013	207739	434499	895376
4	18101	24662	208720	428510	857033
5	18290	21613	203958	401351	853455
Average	18312	24259	207857	422099	878836
RSD(%)	3.4	6.2	1.1	3.1	3.1

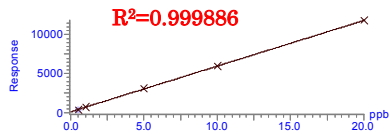
AISTI SCIENCE



再現性 & 直線性(GC/MS/MS:MRM)

● ジェオスミン

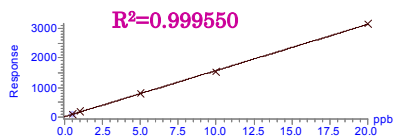
Compound name: Geosmin
 Correlation coefficient: $r = 0.999943$, $r^2 = 0.999886$
 Calibration curve: $586.83 \cdot x + 108.709$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



Geosmin					Area
測定回数	0.5ppb	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
1	352	717	3113	5929	11852
2	336	687	3125	5869	11318
3	366	645	3095	6021	10978
4	383	658	3045	5921	11176
5	393	662	2982	5742	10849
Average	366	674	3072	5896	11234
RSD(%)	6.3	4.2	1.9	1.7	3.5

● 2-MIB

Compound name: 2-MIB
 Correlation coefficient: $r = 0.999775$, $r^2 = 0.999550$
 Calibration curve: $156.181 \cdot x + 14.3066$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



2-MIB					Area
測定回数	0.5ppb	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
1	89	190	805	1531	3157
2	92	183	826	1493	2875
3	92	164	832	1554	2748
4	93	174	817	1496	2798
5	92	174	782	1472	2687
Average	92	177	812	1509	2853
RSD(%)	1.6	5.7	2.4	2.2	6.4

AISTI SCIENCE



分析条件 (GC/MS)

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)
Solvent Purge Time	0.25min
Auto Injector	Combi PAL(AMR) : 50 µ L syringe
Injection Volume	25 µ L
GC	Agilent 6890N
Pre-column	Deactivated silica capillary tube 0.32mm × 0.3m
Column	MIGHTY Cap ENV-5MS 0.25mm i.d. × 30m, df0.25 µ m
Column Oven Temp.	50°C(3min)-10°C/min-180°C-25°C/min-310°C-(5min)
Splitpurge Flow	150mL/min(0.25min)-0(2.75min)-50mL/min(2min)-20mL/min
MS	Jms-Q1000GC (JEOL)
Detector Temp.	280°C
MS Method	SCAN : 50-250 SIM : m/z=83, 97, 111, 112, 125, 126, 149 (ジェオスミン) m/z=95, 107, 108, 135, 150 (2-MIB)

AISTI SCIENCE



分析条件 (GC/MS/MS)

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)
Solvent Purge Time	0.28min
Auto Injector	Agilent 7683B : 50 µ L syringe
Injection Volume	25 µ L
GC	Agilent 7890A
Column	DB-5MS 0.25mm i.d. × 30m, df0.25 µ m
Column Oven Temp.	50°C(3min)-10°C/min-180°C-25°C/min-310°C-(5min)
Splitpurge Flow	100mL/min(0.28min)-0(2.72min)-50mL/min(2min)-20mL/min
MS/MS	Quattro micro GC (Waters)
Detector Temp.	280°C
MS Method	MRM : m/z=112>97, 112>79, 112>83 (ジェオスミン) m/z=108>93, 95>67, 135>93 (2-MIB)

AISTI SCIENCE



前処理フロー

★前処理時間: 20分/1検体

試料水 100mL

固相SAIKA-SPE PBX(20mg)*: 保持

洗液; 水 2mL × 2

*PBX: ポリマー系コンビネーションカラム

吸引乾燥; 5分間

溶出; アセトン:ヘキサン(3:7) 1mL

0.2%ポリエチレングリコール(200)+10ppmフェナントレン体/アセトン 2μL

濃縮操作なし!!

定容(1mL)

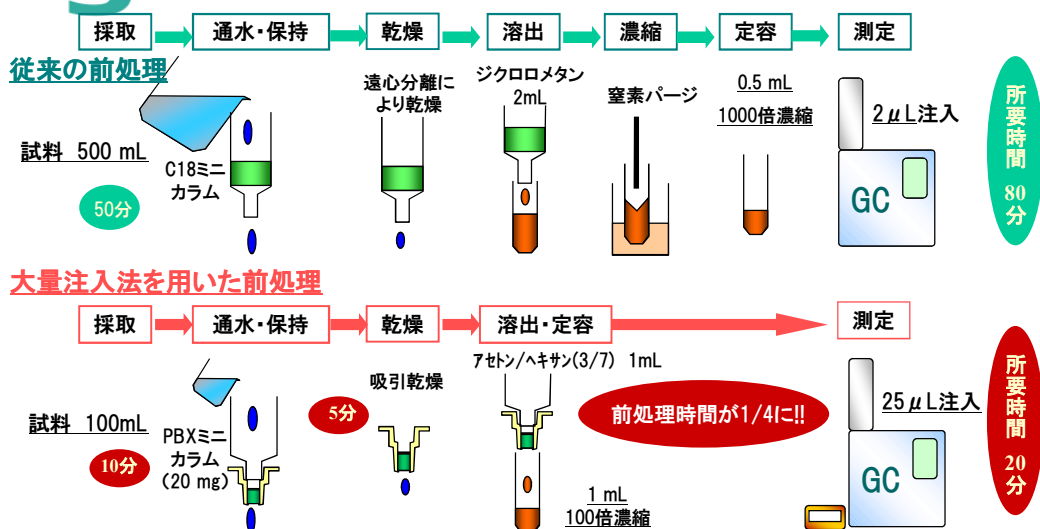
アセトン:ヘキサン(3:7)で1mLに定容 (100倍濃縮サンプル)

GC/MS, GC/MS/MS測定 (25μL注入)

AISTI SCIENCE



前処理のスケールダウン



AISTI SCIENCE

添加回収試験 (河川水:紀ノ川)

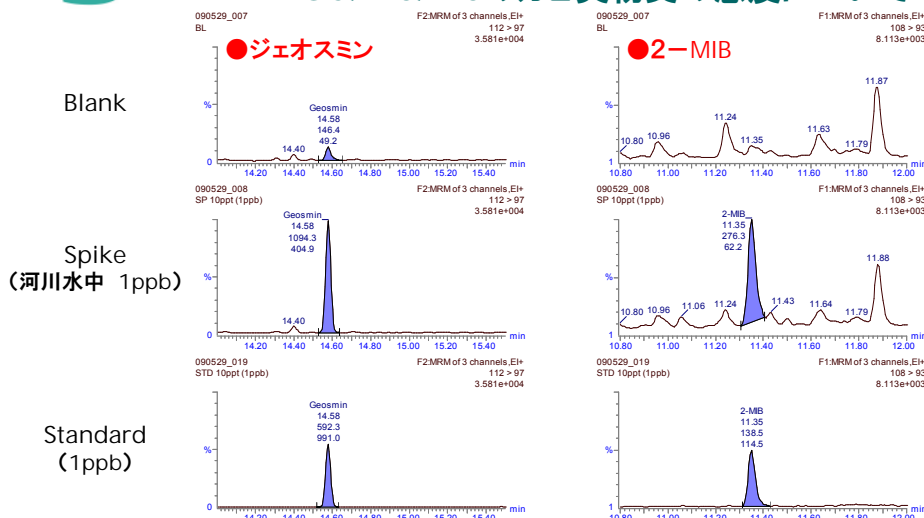
(% , n=5)

compounds name	GC/MS			GC/MS/MS				
	0.1ppb			0.1ppb			0.01ppb	
	Average	RSD	spike	Average	RSD	spike	Average	RSD
Geosmin	100.4	1.7	104.8	104.6	9.3	101.2	89.0	4.1
2-MIB	92.9	2.4	101.2	103.2	6.0	116.7	77.0	7.1

カビ臭物質を試料中濃度 $0.1 \mu\text{g/L}$ (0.1ppb)、 $0.01 \mu\text{g/L}$ (0.01ppb) になるように河川水に添加し、本法に従い分析を行い、それぞれGC/MSおよびGC/MS/MSで測定を行った。

AISTI SCIENCE

基準値(試料中0.01ppb=バイアル中1ppb)におけるGC/MS/MSのカビ臭物質の感度について



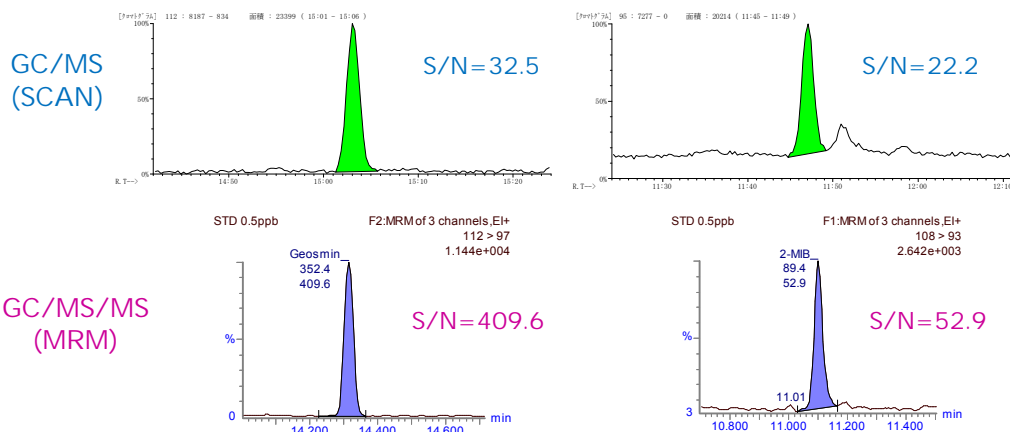
AISTI SCIENCE

基準値の1/2(試料中0.005ppb=バイアル中0.5ppb)のカビ臭物質の感度(GC/MS & GC/MS/MS)

★Standard 0.5ppb

●ジェオスミン

●2-MIB



AiSTI SCIENCE

まとめ

大量注入を用いることにより、

- ジェオスミン・2-MIBともに、バイアル中濃度0.5ppbの低濃度でもGC/MS(SCAN分析)で $S/N > 20$ 、GC/MS/MS(MRM分析)で $S/N > 50$ と高感度分析が可能なり、直線性 $R^2 = 0.999$ 以上、再現性も10%未満と安定した結果が得られた。
- 河川水を用いた添加回収試験の結果、基準値の10倍濃度(0.1ppb)において、ジェオスミン・2-MIBともに回収率90%以上、RSDも10%未満と良好な結果が得られた。
- GC/MS/MSを用いることで、低濃度である基準値(0.01ppb)での添加回収試験でも夾雑成分の影響をほとんど受けず、高選択的に基準値レベルで定量・定性が可能であった。
- 前処理操作のスケールダウンも図れ、前処理時間は1検体で20分で、濃縮操作のない迅速分析が可能となった。

AiSTI SCIENCE