

WP-013

固相捕集-溶媒抽出法を用いたオンライン SPE-GC/MS システムによるカビ臭原因物質の分析法の開発

○佐々野 僚一、浅井 智紀

(株式会社アイスティサイエンス)

【はじめに】

カビ臭の原因物質である 2-メチルイソボルネオール及びジェオスミンは、水道法に基づく水質基準が 10ppt で、その基準値の 1/10 の定量が求められている。そこで演者らはカビ臭の高感度分析を目的として、固相からの溶出液を GC/MS に全量導入するオンライン SPE-GC/MS システムによる新しい固相捕集-溶媒抽出法を開発したので報告する。

【実験方法】

目的対象成分：2-MIB、Geosmin

試料：精製水および河川水 8mL, NaCl 3g 添加

試料加熱温度：50℃、捕集量：20mL

捕集材：固相カートリッジ Flash-SPE (AiSTI)

溶出：アセトン-ヘキサン(1/3), 20 μL

前処理装置：SPL-P100f (AiSTI)

前処理方法：①サンプルを一定時間加温 (50℃)、②固相を溶媒でコンディショニング、③窒素ガスで固相を乾燥、④サンプルを一定時間攪拌、⑤サンプルの気相を固相に一定量吸引、⑥窒素ガスで固相を乾燥、⑦注入口へニードルを挿入、⑧目的物質を溶媒で固相から溶出させながら GC へ全量注入。

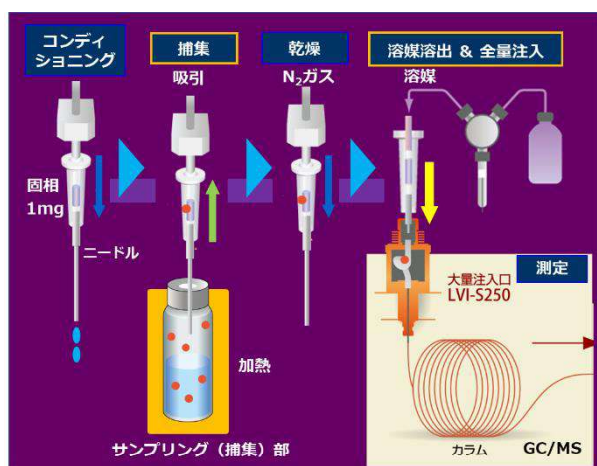


図 1. 本システムのご概念図

【結果と考察】

捕集量について：固相に捕集する量を 10, 20, 30, 40 mL として測定した結果、30 mL 辺りから頭打ちし始めたため、20 mL を最適とした。再現性について：河川水に 10ppt になるように添加して連続測定 (n=5) した結果、2-MIB は 3.2%, Geosmin は 4.0% と良好な結果を得ることができた。また、精製水に 1ppt になるように添加して連続測定した結果、2-MIB は 7.5%, Geosmin は 5.4% と良好な結果を得ることができ、高感度分析を達成することができた。分析時間について：本システムの前処理時間は約 14 分で、GC-MS と並行することで効率よく迅速な分析が可能となった。

【結論】今回開発したオンライン SPE-GC/MS システムによる固相捕集-溶媒抽出法は固相に迅速に多量の気相を一定量捕集し、さらに固相に捕集した目的成分を溶出しながら GC/MS に全量導入することで、カビ臭原因物質の高感度かつ迅速な分析を可能とした。

Development of analytical method for the causative agents of the mold smell by online SPE-GC / MS system using solid-phase collection-solvent extraction method

○Ryoichi Sasano, Tomonori Asai AiSTI SCIENCE Co., Ltd.

第29回環境化学討論会 (大阪 千里ライフサイエンスセンター/web ハイブリット開催)

開催日時: 2021年6月1~3日

演題番号 : WP-013

固相捕集-溶媒抽出法を用いた オンラインSPE-GC/MSシステムによる カビ臭原因物質の分析法の開発



○ 佐々野 僚一、浅井 智紀
(株式会社アイスティサイエンス)

Beyond your Imagination

AiSTI SCIENCE

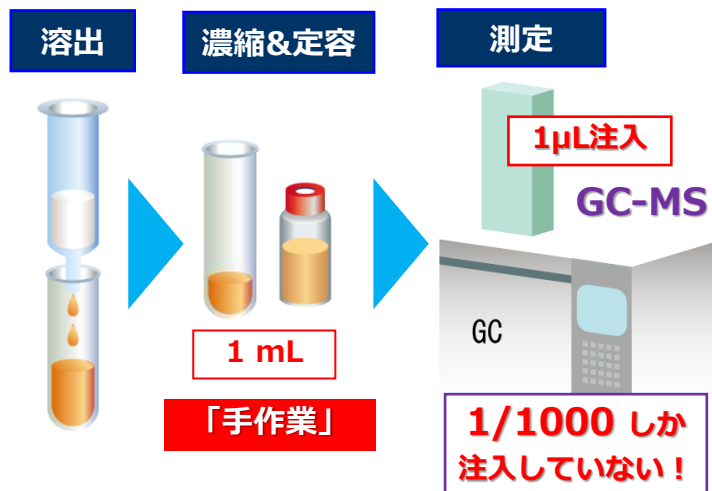


研究概要

カビ臭の原因物質である2-メチルイソボルネオール及びジエオスミンは、水道法に基づく水質基準が10pptで、その基準値の1/10の定量が求められている。そこで演者らはカビ臭の高感度分析を目的として、**固相からの溶出液をGCに全量導入する**オンラインSPE-GC/MSシステムによる**新しい固相捕集-溶媒抽出法**を開発した。

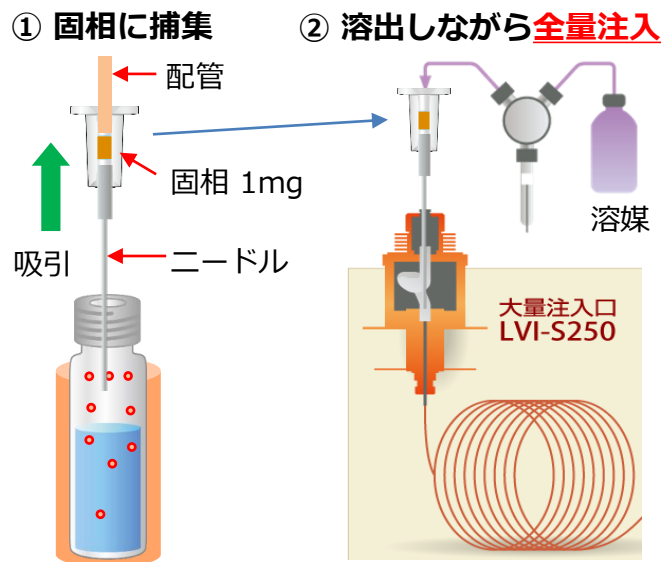
◆ 従来の固相捕集-溶媒抽出法

欠点：捕集した目的物質を固相から溶媒で溶出し、その溶出液の一部しかGCに注入していないため、**効率が悪く感度が低い**



感度が悪くなる分、捕集量を増加しなければならず、大量の試料量と長い捕集時間が必要となる。

◆ 新しい固相捕集-溶媒抽出法



オンラインSPE-GC/MSシステム

オンラインシステムにすること**効率的で高感度な分析法**となった。本研究では前処理条件を検討し、精製水/河川水添加での評価を行い良好な結果を得たので報告する。

【実験項目】

前処理条件の検討

- 捕集流量
- 捕集量

本法の評価

- 検量線
- 再現性
- 感度



オンラインSPE-GCによる固相捕集-溶媒溶出法

目的対象成分：2-MIB、Geosmin
 試料：精製水/河川水 8mL, NaCl 3g添加

■ 前処理条件

加熱温度：50℃

捕集量：20mL

固相：Flash-SPE Jr. BEP 1mg (AiSTI)

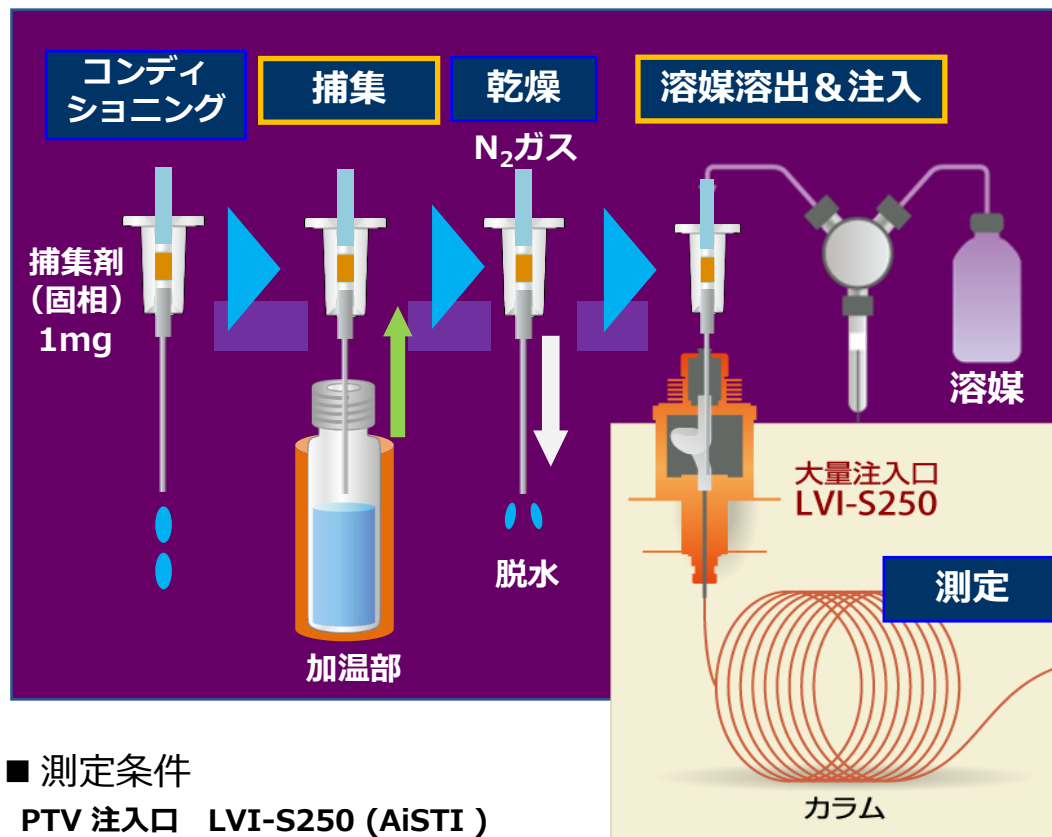
溶出：アセトン-ヘキサン(1/3), 20μL

前処理装置：SPL-P100f (AiSTI)

■ 前処理方法

- ① 試料を一定時間加温 (50℃)
- ② 固相を溶媒でコンディショニング
- ③ 窒素ガスで固相を乾燥
- ④ 試料を一定時間攪拌
- ⑤ 試料の気相を固相に一定量吸引
- ⑥ 窒素ガスで固相を乾燥
- ⑦ 注入口へ針を挿入
- ⑧ 目的物質を溶媒で固相から溶出させながらGCへ全量注入。

オンラインSPE-GC/MSシステムの固相捕集-溶媒抽出法



■ 測定条件

PTV注入口 LVI-S250 (AiSTI)

スパイラルインサート

大量注入法

GC-MS

GCカラム Vf-5ms, 0.25mm i.d. x 30m, df;0.25μm

オープン温度 50℃(2min)-10℃/min-120℃-20℃/min-170℃-40℃/min-280℃

MSメソッド SIM



捕集流量と捕集量の条件検討と検量線

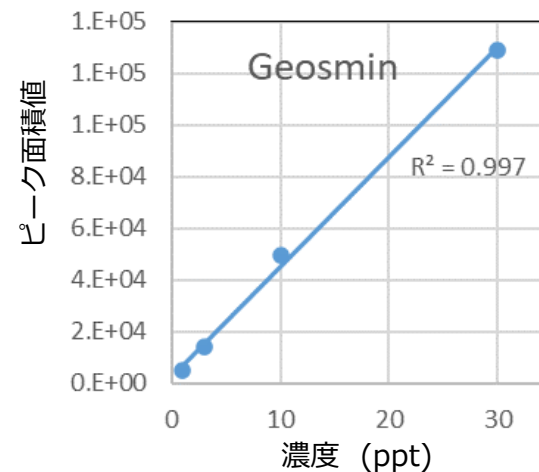
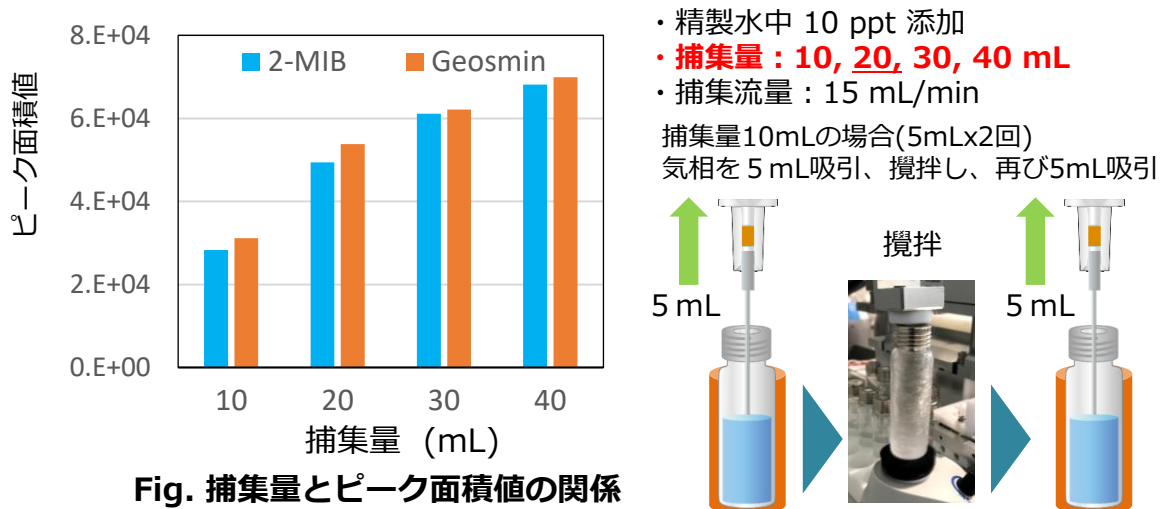
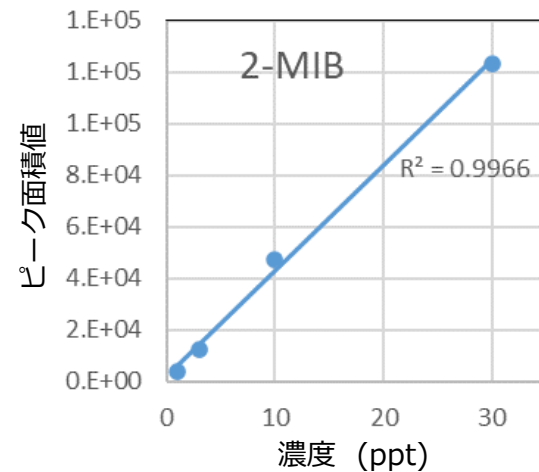
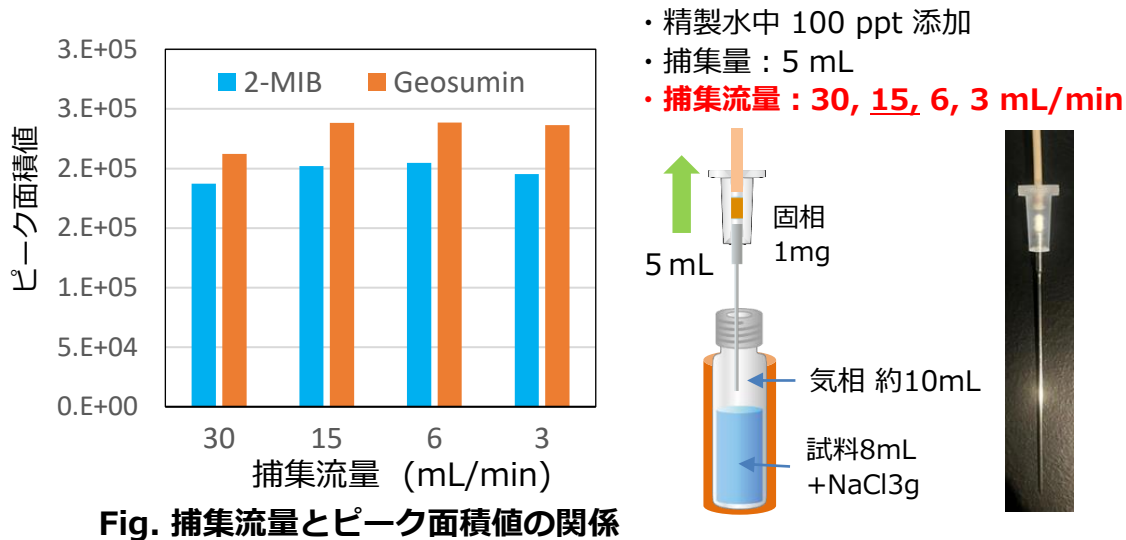


Fig. 精製水添加による検量線
 添加濃度：1, 3, 10, 30 ppt



本法による再現性

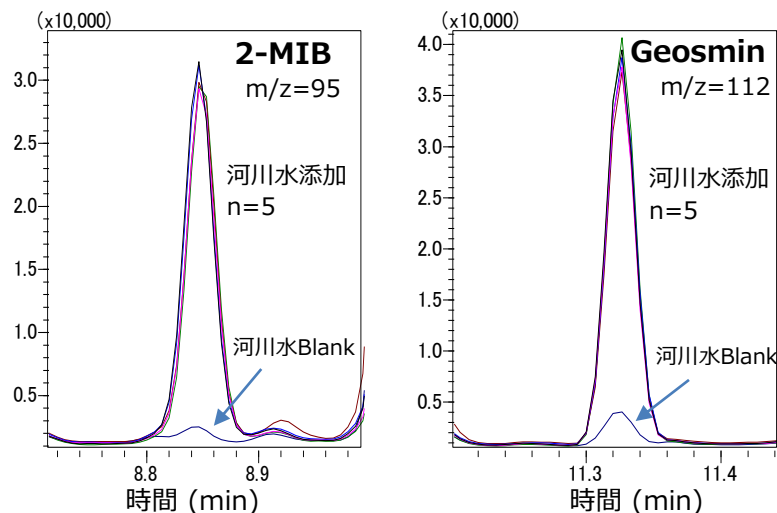
実験方法

- 試料瓶：20mL
- 試料量：8mL
NaCl 3g添加
- 加熱温度：50℃
- 捕集量：20 mL (5mL x 4)
- 捕集流量：15 mL/min

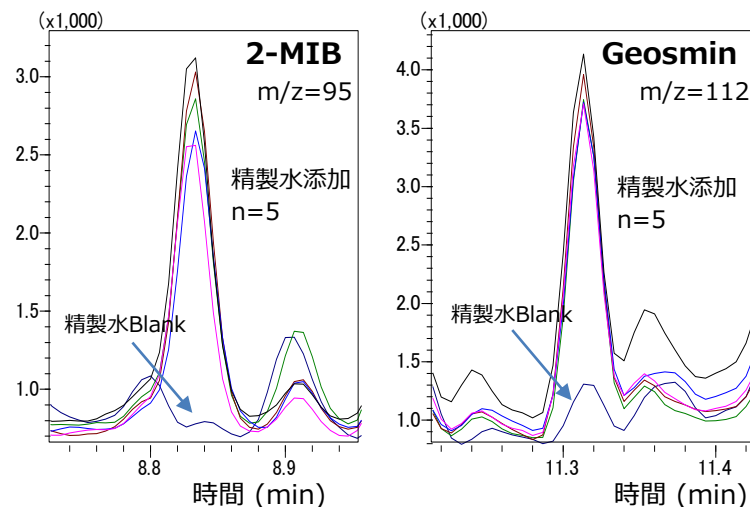
■ ピーク面積値

No.	精製水				河川水	
	10 ppt 添加		1 ppt 添加		10 ppt 添加	
	2-MIB	Geosmin	2-MIB	Geosmin	2-MIB	Geosmin
1	53,040	60,804	3,886	4,745	57,689	59,470
2	51,746	55,131	3,718	4,367	53,566	56,392
3	51,775	56,763	3,259	4,260	56,997	58,675
4	52,973	58,263	3,883	4,736	54,269	55,197
5	54,340	58,312	3,473	4,292	54,815	60,921
Ave.	52,775	57,855	3,644	4,480	55,467	58,131
RSD,%	2.0	3.6	7.5	5.4	3.2	4.0

■ 定量イオンクロマトグラムの重ね描き



河川水中 **10 ppt** 添加



精製水中 **1 ppt** 添加



まとめ

- 捕集流量による大きな差は見受けられず、固相の保持が強いことが分かった。
- 捕集流量を15mL/minとすることで、迅速な分析が可能となった。
- 捕集量が20mLを超えると、追加した体積毎の捕集効率が低下する傾向があったため、捕集効率がピークとなる20mL (5mL×4回) を最適とした。
- 本システムの前処理時間は約14分で、GC-MSと並行することで効率よく迅速な分析が可能となった。
- 精製水添加による試料中濃度とピーク面積値の関係を調べたところ直線性のある比例関係を得ることができ、検量線として使用できることが分かった。
- 河川水中10ppt添加のピーク面積値の再現性(n=5)は2-MIBは3.2%, Geosminは4.0%と良好な結果を得ることができた。また、定量イオンクロマトグラムも夾雑物の影響を受けずに良好な再現性とピーク形状を得ることができた。
- 精製水中1ppt添加のピーク面積値の再現性(n=5)は2-MIBは7.5%, Geosminは5.4%と良好な結果を得ることができ、高感度分析を達成することができた。

今回開発したオンラインSPE-GC/MSシステムによる固相捕集-溶媒抽出法は固相に迅速に一定量の気相を捕集し、さらに固相に捕集した目的成分を溶出しながらGC/MSに全量導入することで、カビ臭原因物質の高感度かつ迅速な分析を可能とした。

