

オンライン SPE-GC/MS を用いた水試料中カビ臭原因物質分析法の妥当性評価

○浅井智紀*, 川上正美、島三記絵、佐々野僚一(株式会社アイスティサイエンス)

* asai-to@aisti.co.jp

Validation of an Analytical Method for Musty Odor Compounds in Water Samples Using Online SPE-GC/MS, by Tomonori Asai, Masami Kawakami, Mikie Shima, Ryoichi Sasano (AiSTI SCIENCE Co., Ltd)

1. はじめに

カビ臭の原因物質として知られるジェオスミン及び 2-メチルイソボルネオール (2-MIB) は、水道水質基準項目に位置付けられ、いずれも 0.00001 mg/L 以下と低い水質基準値が設定されている。これらの分析方法としては、固相抽出法の他、パージ・トラップ、ヘッドスペース、固相マイクロ抽出による分析法が告示法に採用されている。オンライン SPE-GC は、固相抽出から GC 測定までを全自動で行うことができる装置であり、液相と気相両方に対応できるため、より汎用的に運用が可能な装置である。著者らはこれまで、オンライン SPE-GC を用いたジェオスミン及び 2-MIB の分析法の検討を行ってきたが^{1), 2)}、本演題では従来法で課題であった測定感度向上のために試料量を増やした方法について検討した内容を報告する。

2. 実験方法

実験に使用した装置は、オンライン SPE-GC SPL-P150(アイスティサイエンス)を GCMSMS 7890B/7000C(アジレント・テクノロジー)に装着した装置を使用した。試料は精製水および水道水を使用し、試料に疑似マトリクスとしてポリエチレングリコール(PEG)300 を 1 mg/L になるように添加後、標準溶液を添加した試料を用いた。固相抽出に使用したカラムはオンライン SPE 専用の Flash-SPE BEP(スチレンジビニルベンゼン重合体)を用い、コンディショニングした固相カラムに試料 10 mL を通水して目的成分を保持後、精製水で洗浄を行った。固相カラムを窒素パージにより乾燥させた後、アセトン/ヘキサン=1/3(v/v)の溶出溶媒を流して目的成分を溶出させた。溶出液はダイレクトに GC に全量注入し、大量注入口で溶媒を除去した後に GC カラムに導入した。

3. 実験結果および考察

精製水および水道水 10 mL をそのまま固相抽出して測定した結果、精製水の 2-MIB の回収率が水道水よりも低下する傾向が見られた。試料中のマトリクスの影響が考えられたため、疑似マトリクスとして PEG を試料に添加したところ、回収率の改善傾向が見られた。また、固相カラムに残存した PEG の一部が GC に導入されることも確認され、測定機器内の活性点をマスキングすることで各成分の感度が向上する効果も見られた。

図 1 に精製水に標準溶液と PEG を添加した試料を

用いた検量線を示した。濃度点は 0.5, 1, 2.5, 5, 10 ng/L に設定し、濃度の低い順から測定を行う操作を 3 回繰り返して最小二乗法により直線検量線を作成した。GCMS 測定は SIM で行い、各成分のモニターイオンはバックグラウンドノイズの影響が最も少なかったイオンを選択した(ジェオスミン: $m/z=112$, 2-MIB: $m/z=108$)。いずれの成分においても $R^2=0.994$ 以上となる良好な直線性が得られた。

表 1 に本法の妥当性評価結果を示した。水道水に 1 ng/L になるように標準試薬を添加した試料を用い、7 回の連続測定により、真度、併行精度を算出した。また、室内精度については検査員 2 名で 1 日 2 併行の試験を 3 日間行った。いずれも水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン³⁾に示される基準を満たしていた。

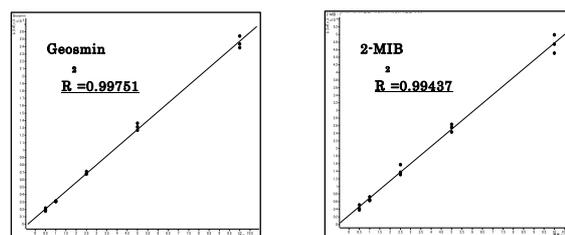


図 1 オンライン SPE-GC を用いた検量線

表 1 妥当性評価結果

	Geosmin	2-MIB	目標値
真度 (%)	91	107	70~130
併行精度 (RSD%)	2.6	7.7	≤20
室内精度 (RSD%)	6.5	11.0	≤25

5. 結論

水質基準値の 1/10 である 1 ng/L での評価において十分な結果が得られ、本法がジェオスミン、2-MIB 測定に有用な手法であることが示された。

参考文献

- 1) 浅井ら, 「オンライン SPE-GC/MS/MS システムを用いたジェオスミンおよび 2-メチルイソボルネオール分析法の検討」, 第 26 回環境化学討論会
- 2) 佐々野ら, 「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」, 第 29 回環境化学討論会
- 3) 環境省 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて, 健水発 0906 第 1 号, 平成 24 年 9 月 6 日

オンラインSPE-GC/MSを用いた水試料中カビ臭原因物質分析法の妥当性評価

○浅井智紀*, 川上正美、島三記絵、佐々野僚一 (株式会社アイスティサイエンス)

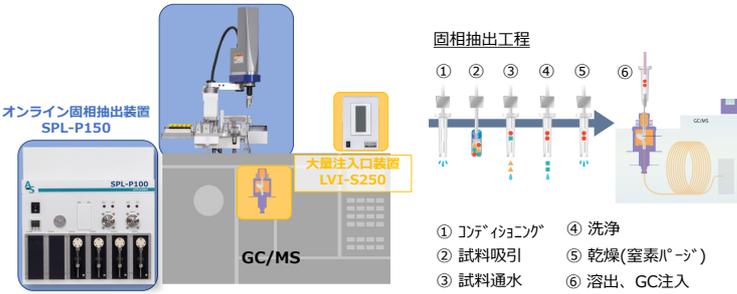
※ E-mail: asai-to@aisti.co.jp

【はじめに】

カビ臭の原因物質として知られるジェオスミン及び2-メチルイソボルネオール (2-MIB) は、水道水質基準項目に位置付けられ、いずれも0.00001 mg/L以下と低い水質基準値が設定されている。これらの分析方法としては、固相抽出法の他、パージ・トラップ、ヘッドスペース、固相マイクロ抽出による分析法が告示法に採用されている。オンラインSPE-GCは、固相抽出からGC測定までを全自動で行うことができる装置であり、液相と気相両方に対応できるため、より汎用的に運用が可能な装置である。著者はこれまで、オンラインSPE-GCを用いたジェオスミン及び2-MIBの分析法の検討を行ってきたが^{1), 2)}、本演題では従来法で課題であった測定感度向上のために試料量を増やした方法について検討した内容を報告する。

【実験方法】

オンラインSPE-GC/MSの概要

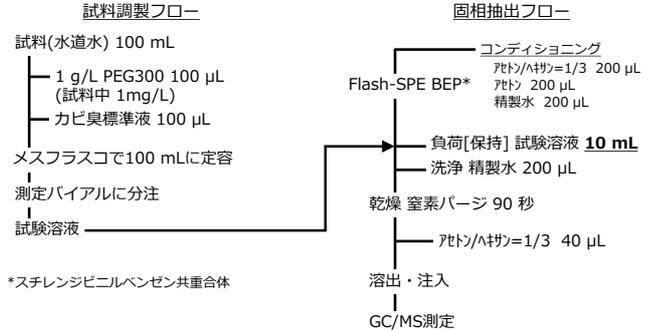


- ✓ GC上部に自動固相抽出装置を搭載
- ✓ GC注入口に大量注入装置を搭載
- ✓ 固相抽出からGC/MS測定までを全自動化
- ✓ GC測定と固相抽出をオーバーラップし行うことで効率的に分析が可能

装置構成および測定条件

オンライン固相抽出装置:	SPL-P150 (アイスティサイエンス)
大量注入装置:	LVI-S250 (アイスティサイエンス)
注入口昇温条件:	70°C(0.47 min)-150°C/min-290°C(27 min)
大量注入ベント条件:	split(150 mL/min, 0.47 min)-splitless(2.5 min)
GCカラム:	VF-5MS(30 m x 0.25 mm(0.25 μm))
GC昇温条件:	50°C(3min)-8°C/min-130°C-5°C/min-160°C-25°C/min-320°C(5min)
キャリアガス, 流量:	He, 1.2 mL/min
測定モード:	SIM 2-MIB: 108 (95,107) Geosmin: 112 (126,111)

試料調製および固相抽出フロー



公定法³⁾(固相抽出法)との比較



	公定法	オンラインSPE法
試料量	500 mL	10 mL
溶媒量	4~5 mL	40~200 μL
溶出溶媒	ジメチルホルムアミド	アセト/ヘキサ=1/3
GC注入法	スプレッド注入(1~2 μL)	大量注入
GC導入試料量	1~2 mL	10 mL

【結果および考察】

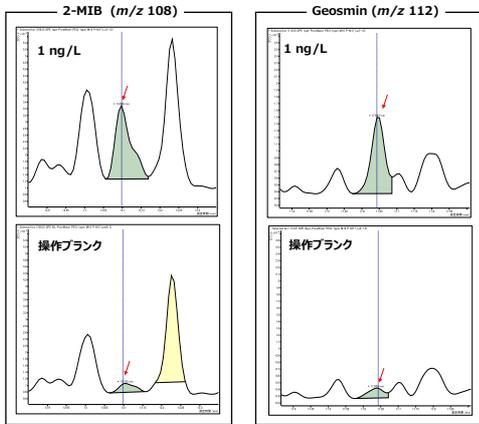


図1 精製水試料のクロマトグラム

図1に精製水を本法で測定したクロマトグラムを示した。上段には試料中1 ng/Lになるように標準物質を添加した試料のクロマトグラムを示し、下段には操作ブランクのクロマトグラムを示した。2-MIBはRT 13.09minにピークが検出され、GeosminはRT 17.64minにピークが検出された。各成分とも水質基準値の1/10の1 ng/Lの濃度において定量可能な十分なピーク強度が得られ、夾雑ピークとの分離も確認できた。操作ブランクにおいて検出されたピークは2-MIBでは1 ng/Lに対して1/5程度、ジェオスミンでは1/10以下であった。

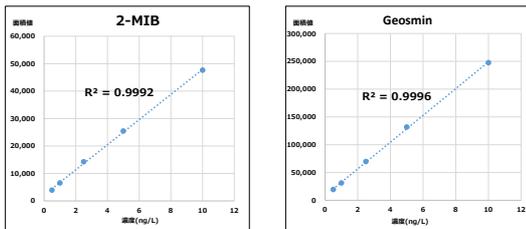


図2 オンラインSPE-GCを用いた検量線

図2に精製水を用いて作成した検量線を示した。濃度点は0.5, 1, 2.5, 5, 10 ng/Lに設定し、濃度の低い順から測定を行う操作を3回繰り返し行った平均値を用いて直線検量線を作成した。各成分ともにR²値が0.9992以上となる直線性が得られた。

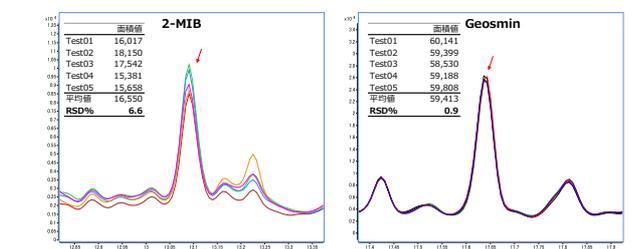


図3 水道水添加試料の重ね書きクロマトグラム

図3に水道水に試料中1 ng/Lになるように標準物質を添加した試料の併行試験(n=5)の重ね書きクロマトグラムと各試験の面積値結果を示した。各成分とも水道水試料でもピークが検出が可能であり、併行精度においては2-MIBがRSD%=6.6、ジェオスミンがRSD%=0.9となる良好な結果が得られた。

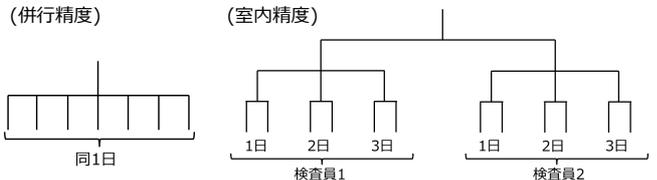


図4 妥当性評価試験方法の概要

表1 妥当性評価試験の結果(水道水, 1 ng/L添加試料)

	2-MIB	Geosmin	目標値
真度(%)	107	91	70~130
併行精度(RSD%)	7.7	2.6	≤20
室内精度(RSD%)	11.0	6.5	≤25

図4と表1に妥当性評価試験方法の概要および結果を示した。試験には水道水に1 ng/Lになるように標準物質を添加した試料を用い、併行精度は同一日に7回の併行試験を行い、室内精度は検査員2名が1日に2併行の試験を行った。各試験の定量値を図2の検量線より求め、その定量結果を用いて評価を行った。今回試験に用いた水道水からは2-MIBが約2 ng/L、ジェオスミンが約1 ng/L検出されたため、真度においては試料ブランクの定量値を引いた値から評価した。真度において各成分とも90%以上となり、併行精度はRSD%が10%以下となる結果が得られた。室内精度においても水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン⁴⁾に示される目標値の範囲に収まる安定した結果が得られた。

【まとめ】

本法により水質基準値の1/10である1 ng/Lでの評価において十分な結果が得られ、本法がジェオスミン、2-MIB測定に有用な手法であることが示された。

参考文献

- 1) 浅井ら, 「オンライン SPE-GC/MS/MS システムを用いたジェオスミンおよび 2-メチルイソボルネオール分析法の検討」, 第 26 回環境化学討論会
- 2) 佐々野, 「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」, 第29回環境化学討論会
- 3) 水質基準に関する省令の規定に基づき環境大臣が定める方法, 平成15年07月22日厚生労働省告示第261号
- 4) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて, 健水発0906第1号, 平成24年9月6日