

Point

従来の目的物質を対象とした測定では捉えることができなかった未知化学物質検出のため、ガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析計(GC-TOF/MS)を新しく導入しました。本機器の利点を活かしたノンターゲット分析を行い従来機器による測定結果と比較することで、性能を評価した結果を紹介いたします。

GC-TOF/MSの性能評価と多成分一斉分析

環境創造研究所 環境リスク研究センター 環境化学部 森 大樹、中村 好宏、エコチル調査プロジェクト部 水谷 太

はじめに

化学物質の測定において、近年、質量分析計の使用が主流となっています。質量分析計には四重極型、磁場型、二重収束型、飛行時間型あるいはそれらを組み合わせたハイブリッド型等があり、目的に応じて使用されています。四重極型は比較的安価で扱いやすいものの分解能が低いため、化学物質の質量を整数桁でしか測定できません。一方で、磁場型、二重収束型、飛行時間型は分解能が高く、化学物質の質量を小数点以下2桁以上(精密質量)まで測定でき、整数桁までの測定では十分に行えなかった妨害物質を含む化学物質の分離が可能です。なかでも、近年飛行時間型は質量分解能が向上したことで、より低濃度域での測定も可能となり、環境分野での実用性が広がっています。

当社ではガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析計(Gas Chromatography Time-Of-Flight Mass Spectrometer: GC-TOF/MS)を新たに導入し(写真1)、環境分野での利用に取り組み始めました。本稿では、GC-TOF/MSと従来機器である二重収束型ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計(GC-HRMS)や二重収束型GC/MSとの測定結果の比較およびGC-TOF/MSによる多成分一斉分析について紹介します。



写真1 ガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析計

飛行時間型質量分析計(TOF/MS)の特徴

TOF/MSは、イオン化された試料を電場による加速により検出器までの一定距離を飛行させ、その飛行時間からイオンの質量を求める装置です。質量が小さいイオンほ

ど飛行速度が速く測定されるため、飛行時間により質量を求めることができます。

TOF/MSでは検出器に送られてきた全てのイオンを検出できることから、数百に及ぶ既存物質のスクリーニングや未知物質の探索への応用も期待されています(ノンターゲット分析)。

GC-TOF/MSの性能評価

(1)ダイオキシン類測定による評価

ダイオキシン類は多くの異性体が存在する化学物質であり、公定法では高分解能質量分析計による測定が用いられています。そこで、ダイオキシン類測定に関してGC-TOF/MSとGC-HRMSの性能を比較しました。

初めに、ダイオキシン類の装置検出下限値を求め比較したところ、GC-TOF/MSの下限值はGC-HRMSよりやや大きい値(2~4倍)でした。

次に、土壌および底質試料を用いてダイオキシン類測定値をダイオキシン類毒性等量(Total TEQ)で比較した結果、装置間の測定値はほぼ一致していることが確認されました(図1)。

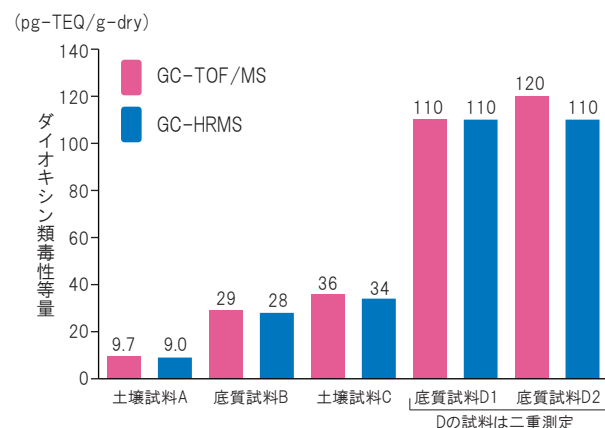


図1 GC-TOF/MSとGC-HRMSとの測定値比較

GC-TOF/MSによるダイオキシン類測定は、低濃度域では従来機器に及ばない点はあるものの、比較的濃度が高い土壌や底質の簡易測定法としては十分利用できると考えられます。

(2)トキサフェン類測定による評価

ストックホルム条約対象物質であるトキサフェン類は農薬の一種で、ヒトの血液中からも検出される化学物質です。極めて低濃度で存在するため高感度な測定が求められます。

GC-TOF/MSおよび二重収束型GC/MSで、ヒト血液試料のトキサフェン類(Parlar-26, Parlar-50)をそれぞれ測定し、同一試料中の対象物質の濃度を比較した結果、装置間による濃度差はほとんど見られず、良好な相関が確認されました(図2)。

これにより、GC-TOF/MSはヒト血液試料中の低濃度なトキサフェン類において従来機器と同様の測定が可能であることが確認されました。

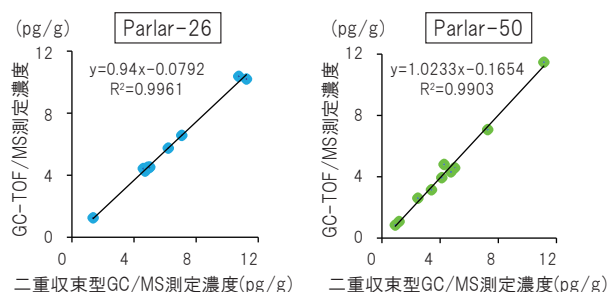


図2 トキサフェン類濃度の相関図

(3)多成分一斉分析

現状の化学物質の測定法では、測定対象物質を選択して行うのが主流であるため、測定対象外の物質についての情報を知ることはできません。TOF/MSは分解能が高く、定めた質量範囲内にあるイオン全てを検出可能であることから、未知化学物質も含めた多成分一斉分析が可能となり、個々の試料の特徴をより詳細に捉えることができます。

そこで、従来の測定法で残留性有機汚染化学物質(POPs)を対象に処理した底質試料についてGC-TOF/MSで測定したところ、対象となるPOPsに加え、従来機器では測定対象としないPOPs以外の物質が数百種類検出されました。

これらの物質に対する化学物質情報(ライブラリ)を備えた解析ソフトを用いた解析結果では、測定時の各検出物質の質量情報とライブラリ情報との一致率が示されます(図3)。例えば、リストの最上段に示されてい

る“Benzo(a)pyrene”はクロマトグラム上の34.5minの位置に検出されたピークと72%の確率で一致しています。Benzo(a)pyreneは、発癌性、変異原性、催奇形性が報告されており、国際がん研究機関(IARC)ではIARC発がん性リスク一覧でグループ1(ヒトに対する発癌性が認められる)に分類されている化学物質です。ほかにも、米国環境保護局(EPA)で「優先汚染物質」と指定されているBenzo(a)pyreneと同じ多環芳香族炭化水素化合物である、Benzo(b)fluoranthene、Indeno(1,2,3-c,d) pyrene、Dibenzo(a,h)anthracene等も検出されています。

今後の展開

GC-TOF/MSの性能評価を行った結果、従来機器と同等の性能があることが確認できました。また、測定対象物質以外の多成分一斉分析が可能であり、ノンターゲット分析手法確立の可能性が示されました。

化学物質には「化審法」や「PRTR法」等の法律により管理されていない生産量の少ない物質や副産物、不純物、非意図的生成物、天然由来の物質、環境中や生体中での代謝物や分解物等が多数存在し、それらのなかには、ヒトや生物に悪影響を及ぼすものもあります。

今後は、環境および生体試料中のノンターゲット分析手法、データ解析および評価手法の確立等が非常に重要なテーマになると考えられます。将来的には、生体試料に含まれる未知化学物質や代謝物の定性・定量および環境試料へ適用することで、環境分野だけでなく医療分野や食品分野への応用を目指しています。

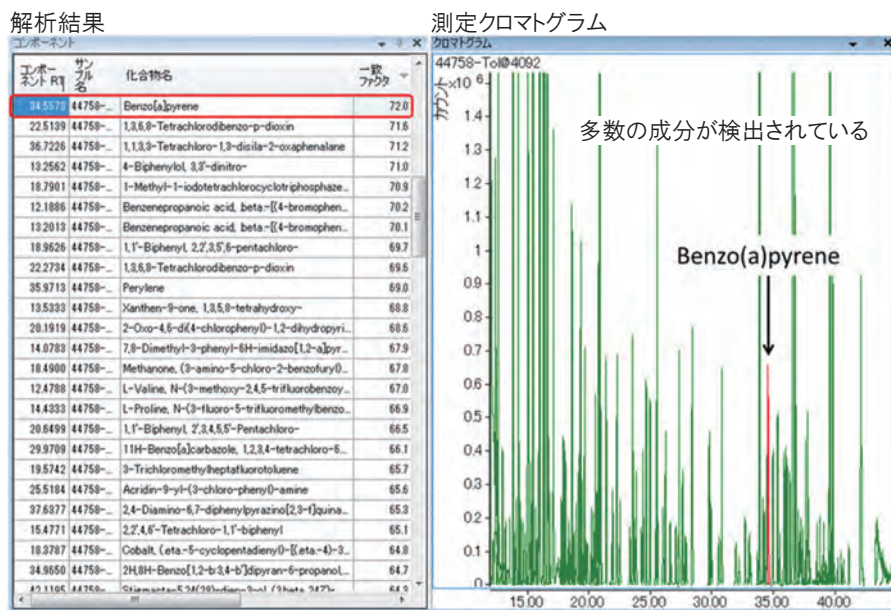


図3 解析ソフトを用いた多成分一斉分析の解析結果