

GC/TOF-MS および Rapid column を用いた迅速かつ簡便な分析法の開発○森 大樹¹, 中村好宏¹, 稲葉康人¹, 松井大宜¹, 長坂洋光¹, 深海 稔¹

(1いであ株式会社)

【はじめに】

通常、生体試料中の有機物質を測定するには、分析装置に導入する前に有機溶媒による抽出や測定妨害物質を除くための精製といった多くの前処理が必要となる。さらに、目的物質毎に前処理方法や測定方法が異なるため、目的物質が増えれば、分析に多くの時間と費用が必要となる。また、POPs等の広範囲な物性を有する化学物質群を測定する際には分析時間が長くなり、多検体の結果を示すには長期間の作業が必要であるのが現状である。

今回、多くの前処理や長い分析時間の問題を解決するために、簡易前処理と GC/TOF-MS および迅速分析用カラム (以下 Rapid column) を組み合わせた迅速かつ簡便な POPs 分析法の開発を目的とし、その検討結果の一例を紹介する。

【方法】

TOF-MS は近年の技術の大幅な進歩により、感度および質量精度が大きく向上し、また広いダイナミックレンジやスペクトル採取スピード (1~50 スペクトル/秒) と高い性能を有する。当社は GC/TOF-MS (Agilent 社製) および Rapid column (Agilent 社製) を用いて短時間で測定可能な全 PCB 迅速測定法を開発した¹⁾。本法は、測定に 5 分間 (カラム焼出し時間含め 10 分間) と非常に短い時間で測定できる方法である。測定条件を Table 1 に示す。次に簡易前処理法は液-液分配の理論を応用した Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) 法を用いての前処理方法を検討した。Stir Bar (攪拌子) は吸着材をコーティングしており、水溶液中で Stir Bar を回転させることで目的物質 (有機化学物質) を吸着・抽出および濃縮する方法である。SBSE 法を用いることで、前処理工程を短縮し、比較的広範囲に化学物質を抽出できると考えられる。今回用いた試料は血清試料とし、SBSE 法

Table 1. GC/TOF-MS conditions

GC (Agilent 7890A)		TOF-MS (Agilent 7200 Series)	
Column	VF Rapid-MS PCB screen (Agilent) 10 m x 0.53mm x 0.25 μm	Ionization	EI ⁺
Oven	85°C(1 min)→40°C/min→305°C(8 min)	Electron Energy	70 eV
Carrier Gas	He	Ionization/Emission Curr.	150 μA
Flow Rate	1.5 mL/min (Constant Flow)	Ion Source Temp.	300°C
Inlet Temp.	300°C	Interface Temp.	300°C
Injection	Pulsed Splitless	Acquisition Rate	3 spectrum/sec.
Injection vol.	2 μl	Mode	Scan mode

Development of simple and rapid analysis method using GC/TOF and Rapid columnTaiki MORI¹, Yoshihiro NAKAMURA¹, Yasuto INABA¹, Taiki MATSUI¹, Hiromitsu NAGASAKA¹, Minoru FUKAUMI¹¹Environmental Risk Research Center, IDEA Consultants, Inc. 1334-5 Riemon, Yaizu, Shizuoka 421-0212, JAPAN, TEL: +81-54-622-9552, FAX: +81-54-622-9522, E-mail: mri20909@ideacon.co.jp

のフロー図を Fig. 1 に示す。血清試料 0.2 g を試験管にとり、アセトニトリルを 2 mL 加えボルテックスで 1 分間攪拌し、遠心分離器により 3500 rpm で 3 分間遠心分離を行った。遠心分離後、10 mL バイアルにアセトニトリル層を移し、超純水を 8 mL および Stir Bar を加え 60 分間攪拌を行った。攪拌後、Stir Bar を取り出し、200 μ L インサートを入れた 1.5 mL バイアルに入れ、10%メタノール/ジクロロメタン溶液を 100 μ L 添加し、40 分間攪拌を行った。攪拌後、Stir Bar を取り出し、内部標準物質を加えて GC/TOF-MS により測定をおこなった。

【結果と考察】

簡易前処理法と迅速測定法による試験の検討は NIST1958 (Serum) を用いて行った。その結果を Table 2 に示す。今回、POPs12 種類においてリファレンス値とほぼ同様の値を示すことができた (Difference 値 3.3 ~ 23.0%)。

従来法では、血液試料中の POPs の分析には 5~20 mL 程度必要であり、血液試料の採取は注射器等で 10 mL カートリッジで 3~5 本採取する。これは採取される側にとっては大きなストレスである。また、試料保存の面で貴重な試料を 1 回の分析で 5~20 mL 使用すると保存試料の確保は困難である。本分析法では 1 回の分析で使用する試料量は約 200 μ L と少量であるため、試料採取および試料保存の面でも生体試料分析に大きな貢献を果たすことができると考えられる。

今回、POPs12 種類での検討結果を示したが、今後、PBDEs、PCBs 等の検討も行い、結果を示していく予定である。

【結論】

本簡易迅速分析により、血清中の POPs 分析における前処理および測定の時間が大幅に短縮され、多検体を短期間に処理することが可能となり、分析コストも抑えることができた。このことから、生体試料におけるコホート研究のような大量の分析試料が発生する分析に十分に利用できるものと考えられる。今後、様々な試料や化学物質にも対応できる前処理および測定法の改良を行う予定である。

【参考文献】

- 1) 第 24 回環境化学討論会要旨集、ランチョンセミナー講演 (2015)

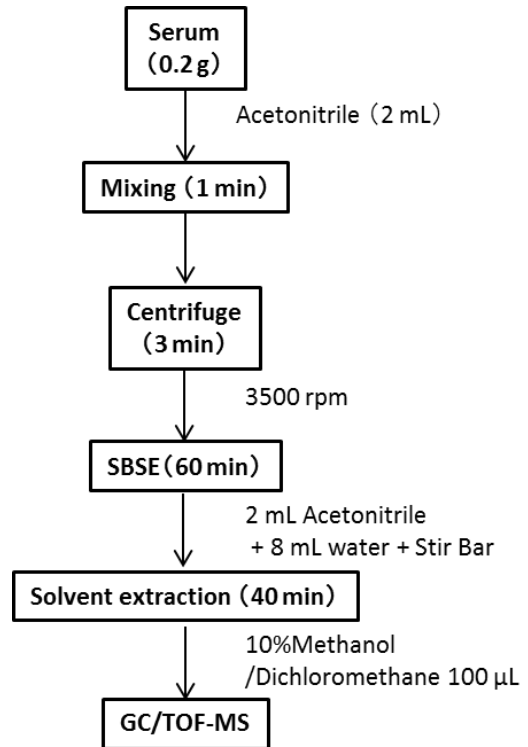


Fig. 1. SBSE methods flow

Table 2. Comparison of the values of Rapid GC methods and NIST1958

POPs	(ng/kg)		
	NIST1958	This study	Difference (%)
Hexachlorobenzene	442 ± 46	395	11.1
cis-Chlordane	412 ± 25	347	17.0
trans-Chlordane	412 ± 6	378	8.7
cis-Nonachlor	469 ± 23	390	18.4
trans-Nonachlor	425 ± 6	411	3.3
Mirex	384 ± 59	341	11.9
2,4'-DDE	450 ± 20	365	20.8
4,4'-DDE	1250 ± 130	992	23.0
2,4'-DDD	347 ± 46	390	11.6
4,4'-DDD	416 ± 17	390	6.5
2,4'-DDT	313 ± 43	254	20.7
4,4'-DDT	293 ± 12	254	14.2