

ポストカラム法を用いた LC/MS による PM_{2.5} 中レボグルコサン 及び光学異性体の測定結果について

清水 明 市川有二郎* 堀本泰秀 内藤季和
(* : 埼玉県環境科学国際センター)

1 はじめに

当センターでは、PM_{2.5}の大気環境常時監視の一環として成分分析を行っており、レボグルコサンとその異性体については、環境省マニュアルに従い誘導体化法を用いた GC/MS による分析¹⁾を行っている。加えて分析時の作業工程の簡略化を目的して、対象化合物を誘導体化しないで測定できる方法である LC/MS による分析法の検討²⁾³⁾を行ってきた。これまでの検討で、ポストカラム法を用いることにより LC/MS による測定が可能となったので、PM_{2.5}調査時の既存試料について GC/MS による測定値との比較を行った。

2 調査方法等

2・1 調査期間及び地点 (PM_{2.5}成分分析調査実施期間及び地点)

図 1 に示す 3 地点（市原岩崎西、富津下飯野、勝浦小羽戸）で、2017 年度に PM_{2.5} の成分分析調査として四季毎に連続 14 日間採取した試料を分析した。

詳細は、平成 29 年度大気環境調査報告書(千葉県)⁴⁾参照。

2・2 分析及び測定値の比較

2・2・1 LC/MS による分析

表 1 に示したレボグルコサン、ガラクトサン、マンノサンについて、LC/MS による分析を行った。試験液の調製及び分析条件は、既報³⁾に準じた。

内標準として安定同位体標識化合物のレボグルコサン-*d*₇を使用し、濃度範囲が 2.5~500 ng/mL の 3 異性体の混合標準液で検量線を作成し、最低濃度(2.5 ng/mL)の標準液で LC/MS による測定時の装置検出下限値(IDL)を算出した。

試験液は、GC/MS による成分分析用として前処理を行った誘導体化する前の抽出液 1 mL 分取し、アセトニトリル置換したものを LC/MS 測定用とした。

LC/MS の条件を表 2 に示す。MS の各パラメーターはこれまでに最適化した条件を使用し、SRM, ESI Negative で測定を行った。LC 部については、HILIC カラムを使用し溶出方法はアイソクラティックとして、各化合物の分離・溶出を行った。MS 部でのイオン化を促進するために、ポストカラム法により移動相にアンモニア溶液を混和した。アンモニア溶液は、感度変動が少なかったアセトニトリル/水の組成比 2:8 の溶媒組成とした。

2・2・2 GC/MS 測定値との比較

LC/MS の測定により得られた結果を、大気環境常時監視調査において測定した GC/MS の測定値と比較し、各地点、季節ごとに相関を求めた。

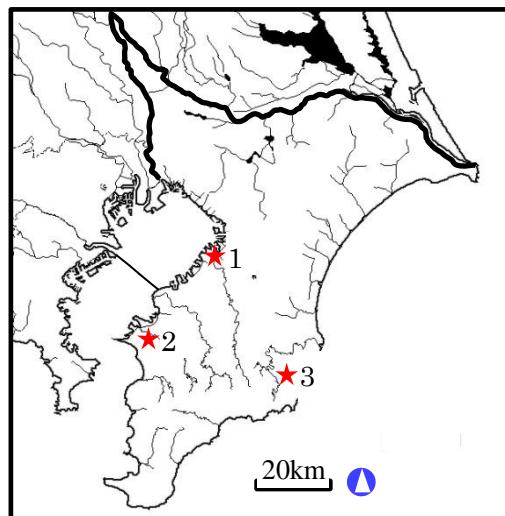


図 1 調査地点

★ 1: 市原岩崎西

★ 2: 富津下飯野

★ 3: 勝浦小羽戸

表1 分析対象化合物

	化合物	モニターイオン (m/z)
異性体	レボグルコサン	161 > 101
	ガラクトサン	161 > 101
	マンノサン	161 > 101
内標準	レボグルコサン-d ₇	168 > 105

表2 LC/MS の測定条件

LC/MS : Waters Alliance e2695 / Xevo TQ-S micro
 (LC) カラム : SeQuant ZIC-HILIC (2.1 mm×150 mm ; 3.5 μ m, 200 Å)
 移動相 : A ; 水 B ; アセトニトリル
 0 → 10 min A : B = 4 : 96
 カラム流量 : 0.2 mL/min カラム温度 : 35 °C 試料注入量 : 2 μL
 ポストカラム注入 : 0.05%アンモニア溶液※ 5 μL/min
 (MS) キャピラリー電圧 : 2.8 kV ソース : 150 °C
 コーン電圧 : 10 V コリジョンエネルギー : 10 eV
 コーンガス : N₂ 50 L/hr デソルベーション温度 : 500 °C
 イオン化法 : ESI(-) デソルベーションガス : N₂ 1000 L/hr
 測定モード : SRM モニターイオン : 表1 参照
 ※ アセトニトリル/水(2:8)溶液にアンモニア水を添加

3 結果

3・1 LC/MS 測定時の検量線・装置検出下限値(IDL)

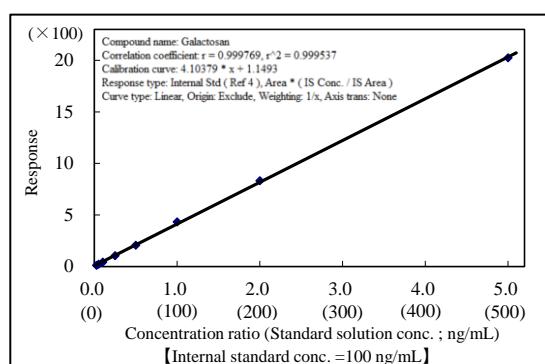
LC/MS による測定時の検量線を図2に示す。検量線を作成した濃度の範囲において、3異性体の濃度と検出値(応答比)の相関は良好であった($R^2=0.999$)。また、3異性体の IDL は、レボグルコサン 0.32 ng/mL, ガラクトサン 0.22 ng/mL, マンノサン 0.19 ng/mL であった。

3・2 GC/MS 測定値との比較

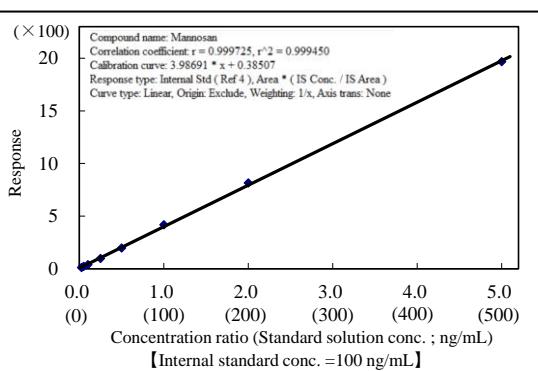
GC/MS 測定値と LC/MS 測定値を比較すると、各地点の4季における日毎の各異性体の測定値は、線形回帰により良好な相関が認められた。しかし、2016年度の試料と同様に³⁾、マンノサンとレボグルコサンは LC/MS による測定値の方が高い傾向となることが多く、特にレボグルコサンは平均で 1.5 倍以上の差が生じた(図表1)。

また、検出感度については、レボグルコサンの IDL 試料換算値(0.13 ng/m³)は 2017 年度の GC/MS による測定時(0.81 ng/m³)の 1/6 程度であり、ポストカラム法を用いた LC/MS による分析法により、PM_{2.5} 中の 3異性体の分離分析が可能となった。

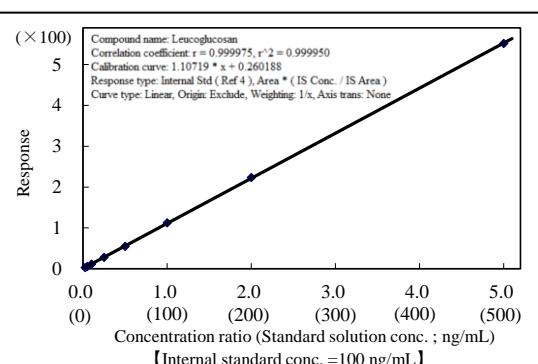
LC/MS による測定を GC/MS による測定の代替とするためには、測定値が高くなる傾向についての原因を究明するとともに一定の補正が必要であるが、測定試料の誘導体化を省ける分析法の候補の 1 つとなりうる結果が得られた。



< ガラクトサン >



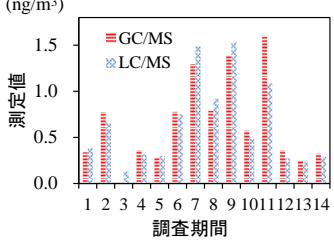
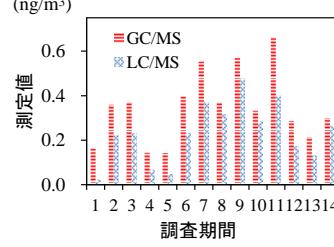
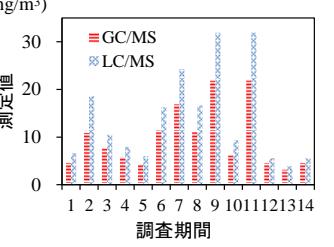
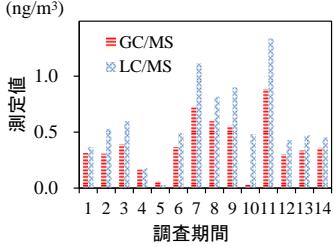
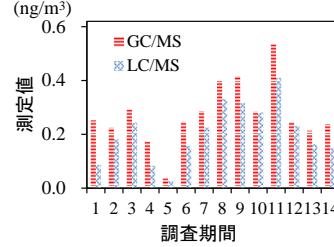
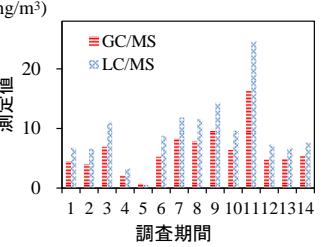
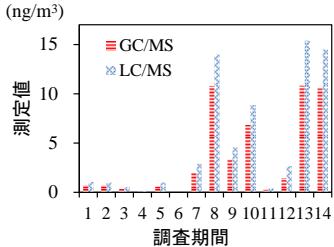
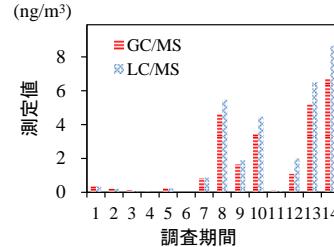
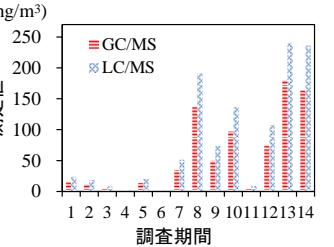
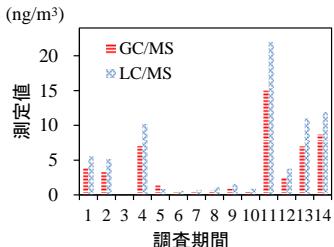
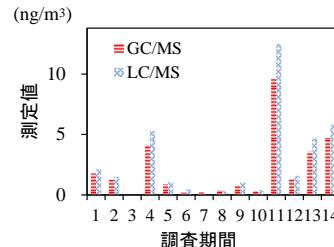
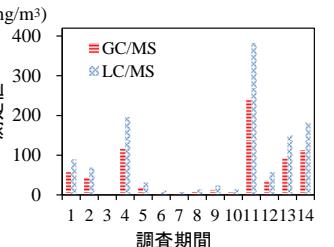
< マンノサン >

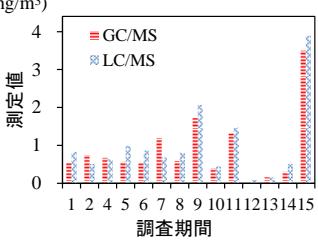
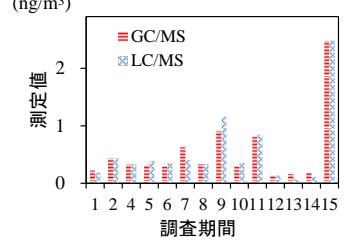
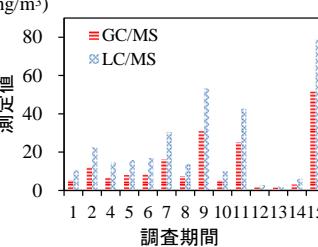
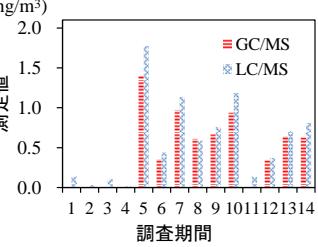
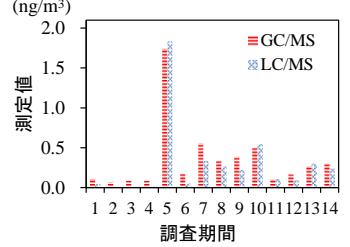
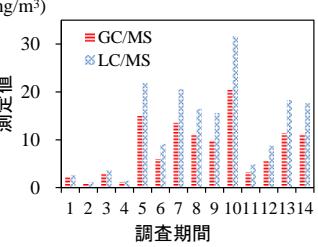
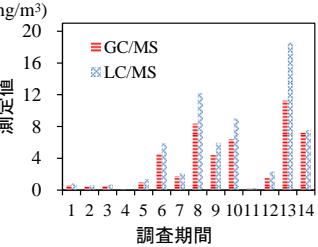
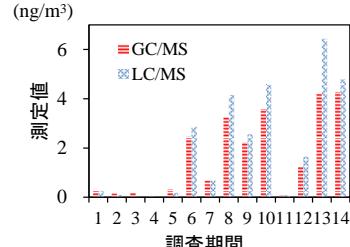
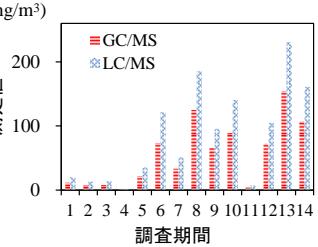
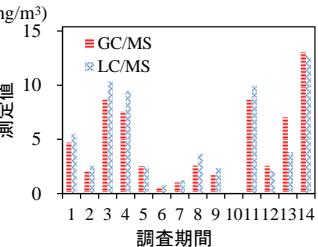
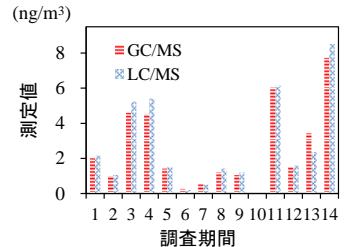
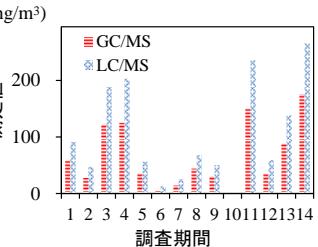


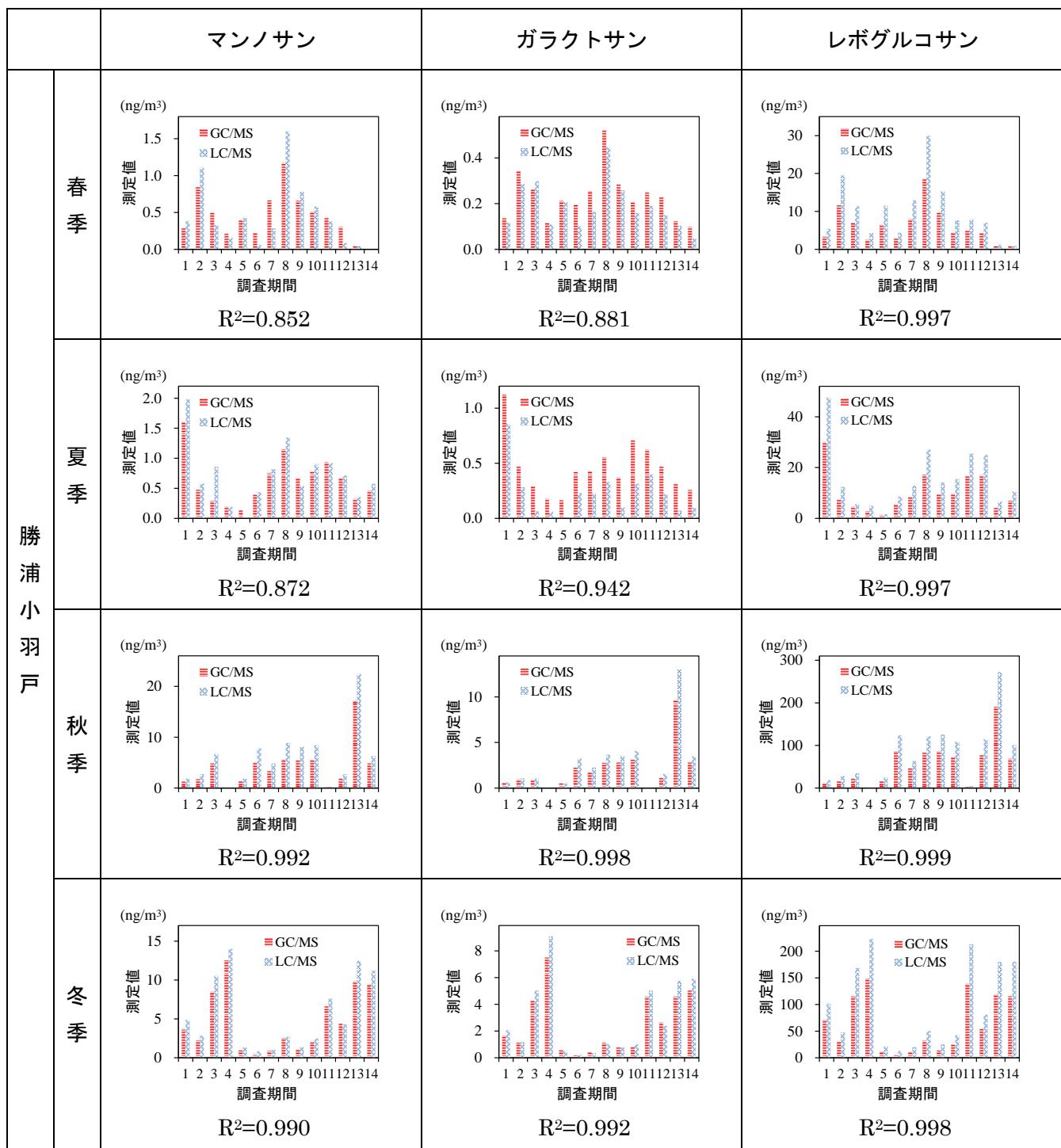
< レボグルコサン >

図2 PM_{2.5}試料の定量に使用した検量線 (2.5~500 ng/mL)

図表1 大気環境試料 PM_{2.5} 中の各異性体測定値の比較 (2017年度試料)
 <各グラフの下に線形回帰による相関 (R^2) [GC/MS vs LC/MS] を記載>

		マンノサン	ガラクトサン	レボグルコサン
市原岩崎西	春季	 $R^2=0.876$	 $R^2=0.865$	 $R^2=0.991$
	夏季	 $R^2=0.857$	 $R^2=0.850$	 $R^2=0.993$
	秋季	 $R^2=0.996$	 $R^2=0.994$	 $R^2=0.998$
	冬季	 $R^2=0.994$	 $R^2=0.999$	 $R^2=0.999$

		マンノサン	ガラクトサン	レボグルコサン
富津 下飯野	春季	 <p>(ng/m³) 測定値 調査期間 R²=0.933</p>	 <p>(ng/m³) 測定値 調査期間 R²=0.973</p>	 <p>(ng/m³) 測定値 調査期間 R²=0.991</p>
	夏季	 <p>(ng/m³) 測定値 調査期間 R²=0.977</p>	 <p>(ng/m³) 測定値 調査期間 R²=0.975</p>	 <p>(ng/m³) 測定値 調査期間 R²=0.997</p>
	秋季	 <p>(ng/m³) 測定値 調査期間 R²=0.965</p>	 <p>(ng/m³) 測定値 調査期間 R²=0.972</p>	 <p>(ng/m³) 測定値 調査期間 R²=0.997</p>
	冬季	 <p>(ng/m³) 測定値 調査期間 R²=0.897</p>	 <p>(ng/m³) 測定値 調査期間 R²=0.971</p>	 <p>(ng/m³) 測定値 調査期間 R²=0.999</p>



引用文献

- 1) 市川有二郎, 井上智博, 大橋英明, 渡邊剛久, 石井克巳, 内藤季和: 2013年11月4日に東日本として初めて注意喚起が実施された千葉県のPM_{2.5}高濃度エピソードの要因推定. 大気環境学会誌, 50, 152-165 (2015).
- 2) 清水明, 市川有二郎, 堀本泰秀, 内藤季和: ポストカラム法を用いたLC/MSによるPM_{2.5}中有機化合物の分析法の検討. 第26回環境化学討論会要旨集(2017).
- 3) 清水明, 市川有二郎, 堀本泰秀, 内藤季和: ポストカラム法を用いたLC/MSによるPM_{2.5}中レボグルコサン及びその異性体の分離分析法の検討. 平成30年度千葉県環境研究センタ一年報(2020).
- 4) 千葉県: 平成29年度大気環境調査報告書. <https://www.pref.chiba.lg.jp/taiki/toukeidata/air-monitoring/2017/report.html> (2020年10月時点)