

環境分析向けGC/MS一斉分析用データベース ソフトウェア第2版のご紹介

Introduction of Database Software for Simultaneous Analysis
(Environment) Ver.2

GC/MSを用いて環境や食品中の有害物質の有無およびおおよその存在量を確認したり、または化学物質が関係した事件・事故における原因物質をつきとめたりすることが重要になっています。そのためには、できる限り多くの化学物質を対象とし、簡便かつ迅速にスクリーニングする必要があります。しかしながら、化合物数が増加するに従って、標品や標準溶液の入手や準備が困難になってきています。

弊社と北九州市立大学の研究グループは、標準試料を用いることなく有害化学物質を簡単にスクリーニングできる“環境分析向けGC/MS一斉分析用データベースソフトウェア”を平成16年に開発しました。

本ソフトウェアは一斉分析用データベース（環境）と

Compound Composerソフトウェアから構成されています。データベースには、あらかじめ化合物ごとに、同定（保持指標・マススペクトル等）と半定量（内標補正検量線）のための情報を格納しています。Compound Composerソフトウェアによりターゲット化合物の情報をデータベースから抽出して、メソッドファイルを作成します。（Fig.1）

今回、発表した第2版では、特に農業を中心とした359種の有害物質を追加し、総数942種の化合物を登録しました。本レポートでは、一斉分析用データベース（環境）の原理、操作方法、登録化合物および実サンプルへの適用結果について報告します。

T. Kondo

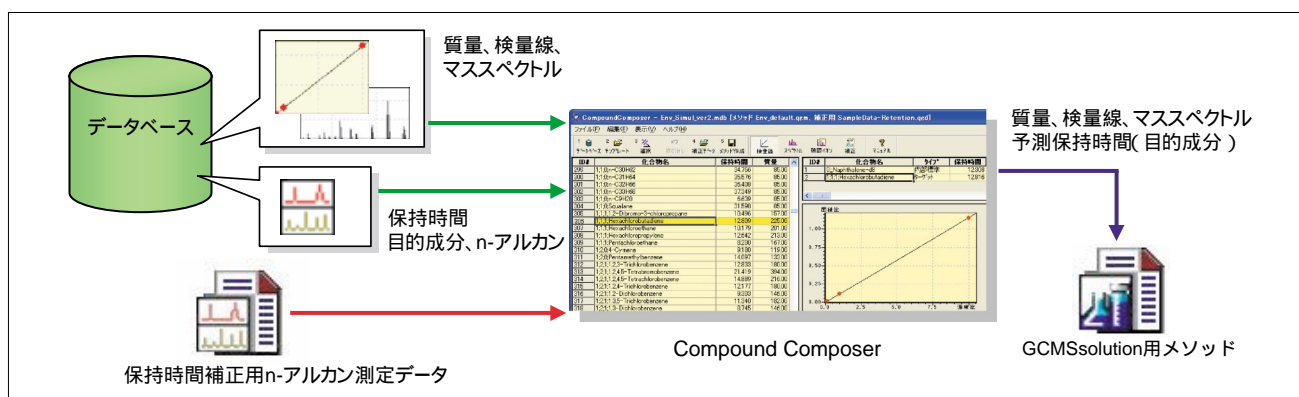


Fig.1 環境分析向けGC/MS一斉分析用データベースソフトウェア
Database Software for Simultaneous Analysis (Environment)

測定条件および手順

Analytical Conditions and Procedure

一斉分析データベース（環境）を用いた測定では、保持時間の予測精度を高め、同定を確実にを行うために、Table 1で示した仕様のカラムと分析条件でおこなう必要があります。

本データベースソフトウェアを用いた測定手順をFig.2に示します。まず、EPA method 625のチューニングファイルを用いてチューニングをし、マススペクトルの基準化をおこないます。次に、装置性能評価標準とn-アルカンの混合標準試料（装置性能評価標準試料）を測定し、その結果をもとに、装置が正常に稼働していることを確認します。

Table 1 GC/MS分析条件
Analytical Conditions

GC/MS	島津GCMS-QP2010シリーズ
カラム	J&W DB-5MS (5%フェニルメチルシリコン系キャピラリーカラム) [30 m x 0.25 mm I.D. df=0.25 μm]
温度プログラム	カラムオープン温度: 40 (2分間) 8 /分 310 (5分間) 気化室温度: 250 インターフェース温度: 300 イオン源温度: 200
注入モード	スプリットレス
サンプリング時間	1分
キャリアーガス	He
制御モード	線速度一定
線速度	40 cm/秒
イオン化法	EI (電子イオン化法)
チューニングメソッド	US EPA method 625
測定モード	スキャン
スキャン質量範囲	33 amu ~ 600 amu
イベント時間	0.3 秒
注入量	1 μL 溶媒: ヘキサン

装置性能を確認した後、内標準混合液を添加した未知試料を測定します。そして、一斉分析用データベースに登録された化合物の保持時間を自動推測し、解析用メソッドファイルを作成します。そのメソッドにより未知試料測定結果を解析します。

装置性能を確認した後、内標準混合液を添加した未知試料を測定します。そして、一斉分析用データベースに登録された化合物の保持時間を自動推測し、解析用メソッドファイルを作成します。そのメソッドにより未知試料測定結果を解析します。

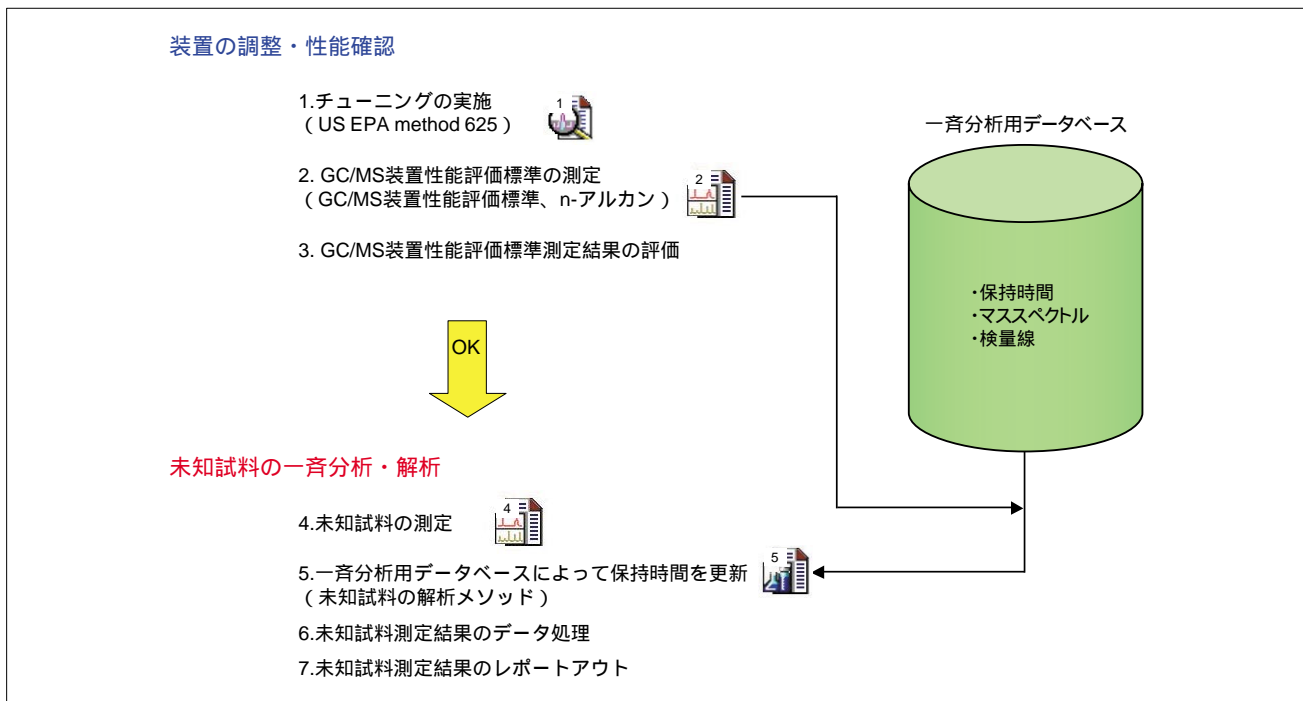


Fig.2 データベースソフトウェアを用いた試料測定手順
Sample analysis Procedure using the Database Software

登録化合物およびパラメータ

Compounds and Parameters Registered in the Database

一斉分析データベース（環境）に登録されている化合物および登録数をTable 2に示します。第2版では、特に農業を中心とした359種の環境汚染物質が追加され、総数942種の化合物が登録されています。

これらの化合物に関して、化合物名、保持指標（保持時間とn-アルカン保持時間）、標準マススペクトル、定量イオンおよび検量線（内標準法）などデータ処理に必要なパラメータが登録されています。（Fig.3）

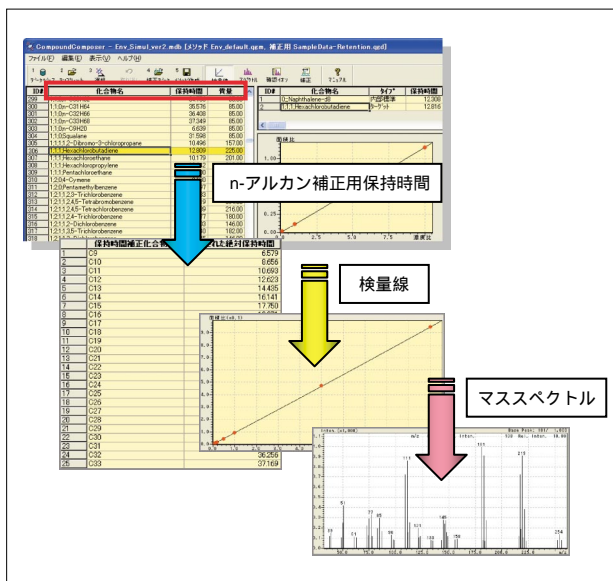


Fig.3 データベースに登録されている項目
Items Registered in the Database

Table 2 登録化合物一覧
List of Compounds Registered in the Database

カテゴリー1	登録数	カテゴリー2	登録数		
内部標準物質	8		8		
炭化水素	194	脂肪族化合物	31		
		ベンゼン類	14	1	
		多環式化合物	79	30	
		PCB類	62		
		その他	8	3	
含酸素化合物	150	エーテル類	11	3	
		ケトン類	6	1	
		フェノール類	50	2	
		フタル酸類	11		
		脂肪酸エステル	34	34	
含窒素化合物	113	その他	38	29	
		芳香族アミン類	43	7	
		キノリン類	3	1	
		ニトロ化合物	42	16	
		ニトロソアミン類	5	5	
その他	20	19			
含硫黄化合物	12	4	12	4	
含リン化合物	8	2	リン酸エステル類	8	2
PPCP's	14	14	14	14	
農業	451	殺虫剤	184	73	
		除草剤	118	50	
		殺菌剤	116	58	
		その他	33	17	
総数（内標準物質を除く）			942	359	

PPCP's:Pharmaceuticals and Personal Care Products

赤字の数は、第2版で追加登録された成分数です。

青字の数は、第2版で削除された成分数です。

保持時間の補正

Correction of the Retention Time

ターゲット化合物の同定に用いる保持時間はカラム長さ、生産ロットなどによって異なるため、測定に使用する装置ごとに決定する必要があります。本データベースソフトウエアでは、装置性能評価標準に含まれるn-アルカンを用いて、ターゲット化合物の保持時間を推測します。C9～C33のn-アルカンを用い、幅広い保持時間範囲でのターゲット化合物の推測が可能です。(Fig.4)

データベースから任意に選び出した化合物に関し、保持時間の推測精度を確認しました。その結果をTable 3に示します。ほとんどの化合物について±0.066の範囲で保持時間が推測されました。但し、吸着・分解しやすい化合物(ブトキシエタノールとシクロヘキサノール)やC9～C33の時間範囲外に溶出する化合物については保持時間の推測値がずれる傾向にありました。しかしながら、同定上は問題ありませんでした。

Table 3 保持時間推測精度
Accuracy of Predicted Retention Time

化合物名	保持時間 (推測値)	保持時間 (実測値)	時間差 (推測値-実測値)
0;;;1,4-Dichlorobenzene-d4	8.636	8.675	-0.039
0;;;4-Chlorotoluene-d4	7.454	7.520	-0.066
0;;;Acenaphthene-d10	17.216	17.190	0.026
0;;;Chrysene-d12	29.564	29.515	0.049
0;;;Fluoranthene-d10	25.197	25.166	0.031
0;;;Naphthalene-d8	12.069	12.050	0.019
0;;;Perylene-d12	33.478	33.441	0.037
0;;;Phenanthrene-d10	21.639	21.604	0.035
1;4;1;PCB #1	17.516	17.491	0.025
1;4;1;PCB #171	29.483	29.452	0.031
1;4;1;PCB #201	29.610	29.580	0.030
2;5;0;Methyl decanoate	14.552	14.546	0.006
2;5;0;Methyl dodecanoate	17.825	17.820	0.005
2;5;0;Methyl palmitate	23.422	23.419	0.003
2;5;0;Stearic acid methyl ester	25.847	25.843	0.004
2;9;0;2-Butoxyethanol	6.337	6.475	-0.138
2;9;0;beta-Sitosterol	37.096	37.064	0.032
2;9;0;Cyclohexanol	5.983	6.141	-0.158
2;9;0;Phenylethyl alcohol	10.653	10.670	-0.017
2;9;0;Stigmasterol	36.519	36.491	0.028
3;1;0;m-Aminophenol	13.768	13.785	-0.017
3;3;0;2-Amino-6-nitrotoluene	17.725	17.711	0.014
6;1;;Diethyltoluamide	18.612	18.598	0.014
7;1;;Aldrin	24.084	24.060	0.024
7;1;;Dieldrin	26.592	26.574	0.018
7;2;;Alachlor	23.028	23.011	0.017
7;2;;Simazine (CAT)	20.984	20.982	0.002

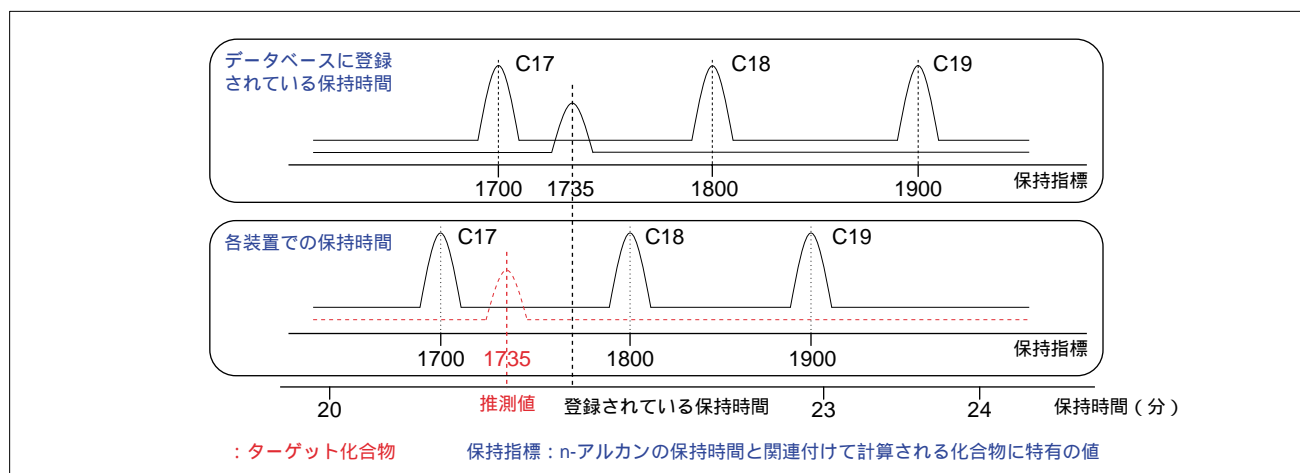


Fig.4 保持時間の推測方法
Method of Retention Time Adjustment

標準物質添加サンプルの分析

Analysis of Unknown Sample(Spike Examin.)

河川水に標準試料(1 ug/mL)をスパイクし、本データベースを適用しました。結果をTable 4に示します。前処理手順は、サンプル水 1Lをジクロロメタンで液-液抽出し、最終的に1 mLとし、これに内標準混合液10 ug/mLを0.1 mL添加して最終溶液としました。

対象としたすべての成分が検出され、定量値も0.48～1.49 ug/mLの範囲でした。また、半定量結果が大きく添加量を上回った化合物に関してはマトリックス効果が原因として考えられます。

今回検討した成分のうち、アルドリンの処理結果画面をFig.5に示します。本データベースには、化合物テーブルに標準マススペクトルが登録されているため、得られたマススペクトルとの比較により、ターゲット化合物の有無を容易に確認することができます。

Table 4 スパイク試験の結果
Results of Spiked Sample

化合物名	添加サンプル (A)	ブランク (B)	定量結果 (A)/(B)
1;4;1;PCB #1	0.82	0	0.82
1;4;1;PCB #171	1.08	0	1.08
1;4;1;PCB #201	1.45	0	1.45
2;5;0;Methyl decanoate	0.68	0	0.68
2;5;0;Methyl dodecanoate	0.78	0	0.78
2;5;0;Methyl palmitate	0.59	0	0.59
2;5;0;Stearic acid methyl ester	0.48	0	0.48
2;9;0;2-Butoxyethanol	0.54	0	0.54
2;9;0;beta-Sitosterol	4.06	0.91	3.15
2;9;0;Cyclohexanol	0.77	0	0.77
2;9;0;Phenylethyl alcohol	0.62	0	0.62
2;9;0;Stigmasterol	6.89	3.90	2.99
6;1;;Diethyltoluamide	0.74	0.01	0.73
7;1;;Aldrin	0.93	0	0.93
7;1;;Dieldrin	1.49	0	1.49
7;2;;Alachlor	1.01	0	1.01
7;2;;Simazine (CAT)	0.53	0	0.53

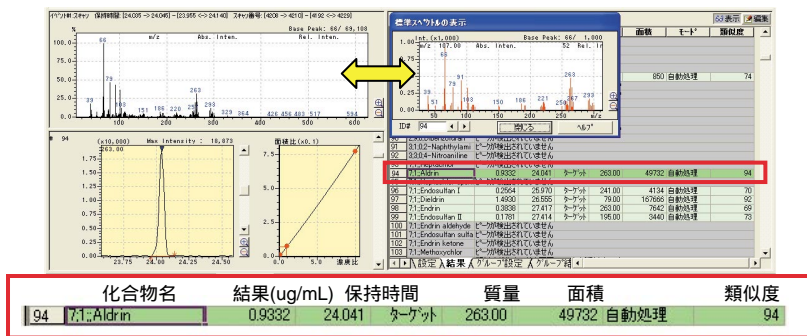


Fig.5 アルトリンの処理結果画面
User Interface for Data Processing

未知試料の測定（環境水）

Determination of Unknown Sample (River Water)

本データベースソフトウェアを用いて河川水中の汚染物質を測定しました。前処理手順は、サンプル水 1L をジクロロメタンで液-液抽出し、最終的に1 mLとし、これに内標準混合液10 ug/mLを0.1 mL添加して最終溶液としました。

解析したレポートをFig.6に示します。ビスフェノールA、クロタミトン、L-メントール、ニコチンやカフェインといった物質が検出されました。このほかにクロロベンゼン類、フタル酸エステル類、コレステロール類などが検出されました。

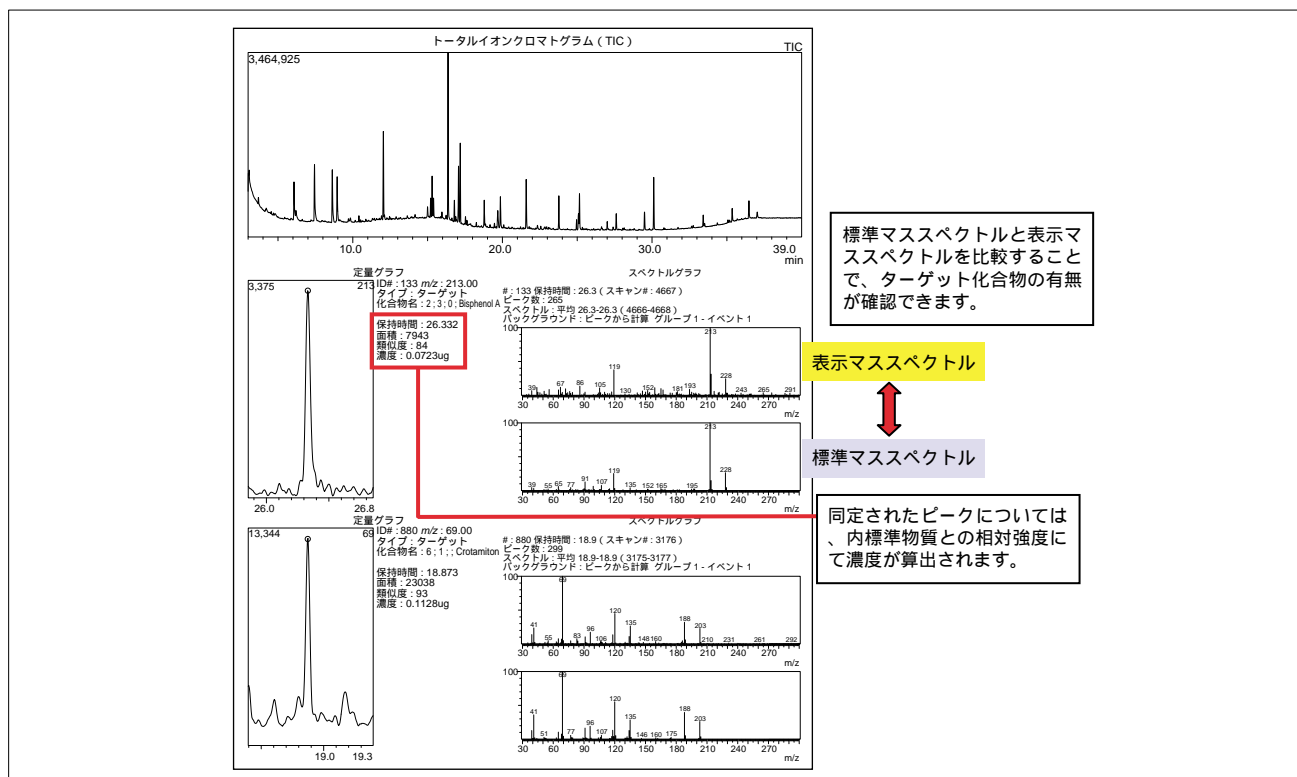


Fig.6 河川水の分析結果
Analysis Result of River Water

結論

Summary

本データベースソフトウェアを用いることで、標準試料を必要とせず、環境汚染物質の検出とおおよその定量を行うことができました。このことから、GC/MSを用いて環境や食品中の有害物質の有無およびおおよその

存在量を確認したり、または化学物質が関係した事件・事故における原因物質をつきとめたりするのに本データベースソフトウェアが有効であることが判明しました。

初版発行：2007年12月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●0120-131691(携帯電話不可)
●携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は右に示す島津WEBで閲覧できます。

会員情報提供サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>
いろいろな情報提供サービスが受けられます。

3100-12702-660-1K
2007.12