

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

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、PM_{2.5}の成分分析を行っている。「大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル (環境省)」では、レボグルコサン等の分析方法として誘導体化-GC/MS 法が採用されているが、センターでは、より簡便な前処理で分析できる LC/MS 法についても検討を行ってきた。ここでは、LC/MS 法でのレボグルコサン及びその異性体の分離分析法の検討結果と、誘導体化-GC/MS 法による測定値 (環境省報告値) と比較した結果を報告する。

2 調査方法等

2・1 調査期間

分析試料採取期間 2016 年度の春季, 夏季 各 14 日間

春季 2016 年 5 月 6 日~20 日または 23 日(市原岩崎西)

夏季 2016 年 7 月 21 日~8 月 4 日

(詳細は、平成 28 年度大気環境調査報告書 (千葉県))

2・2 調査地点

市原岩崎西, 富津下飯野, 勝浦小羽戸の 3 地点

(PM_{2.5}の成分分析調査実施地点 図 1)

2・3 調査方法

2・3・1 LC/MS 条件の検討及び測定

表 1 に示したレボグルコサン及びその異性体であるガラクトサン, マンノサンを分析対象化合物とした。内標準として安定同位体標識化合物のレボグルコサン-d₇を使用した。MS の各パラメーターの最適化を行い, SRM, ESI Negative で測定を行った。LC 部は HILIC カラムを使用し, 溶出方法を以前検討したグラジエント からアイソクラティックに変更して, 各化合物の分離・溶出を行った。ポストカラム法を用いてアンモニア水溶液を移動相に混和することにより, MS 部でのイオン化を促進した(表 2)。

2・3・2 実試料の分析及び GC/MS データとの比較

各調査地点の試料について, GC/MS 法用に作成し誘導体化する前の抽出液を 1 mL 分取し, アセトニトリル置換して LC/MS 測定用の試験液とし, 上記 (1) の条件で分析した。得られた測定結果を, GC/MS 法による測定値と比較し相関を求めた。

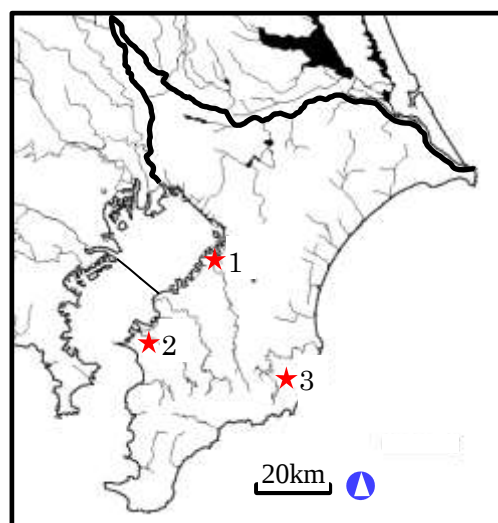


図 1 調査地点

- ★ 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 (モニターイオン (m/z))

略語	化合物	定量イオン	確認イオン
Lev	レボグルコサン	161 > 101	161 > 85
Gal	ガラクトサン	161 > 101	161 > 85
Man	マンノサン	161 > 101	161 > 85
—	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 μm, 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%アンモニア水溶液 5 μL/min	
(MS) キャピラリー電圧 : 2.8 kV ソース温度 : 150 °C	
コーン電圧 : 10 V コリジョンエネルギー : 10 eV	
イオン化法 : ESI(-) デゾルベーション温度 : 500 °C	
測定モード : SRM デゾルベーションガス: N ₂ 1000 L/hr	
コーンガス : N ₂ 50 L/hr モニターイオン : 表1 参照	

3 結果

3・1 LC/MS 条件の検討結果

LC の移動相条件をグラジエントからアイソクラティックに変更したことにより、大気環境試料の測定時にクロマトグラム上でレボグルコサンと重なっていた夾雑物質のピークは認められなくなった(図2)。また、3化合物はグラジエント時と同様に分離されており、ずれの生じることがあった対象物質のリテンションタイムも安定して再現された。

3・2 GC/MS 法による測定値との比較

GC/MS 法による測定値との比較を行った結果、春季、夏季ともに全地点の各化合物で線形回帰により直線関係は認められたが(表3)、一部のガラクトサン測定値を除き LC/MS による測定値の方が高い傾向となった(図3)。

4 参考文献

- 1) 清水明, 市川有二郎, 堀本泰秀, 内藤季和 : 第26回環境化学討論会要旨集(2017)。

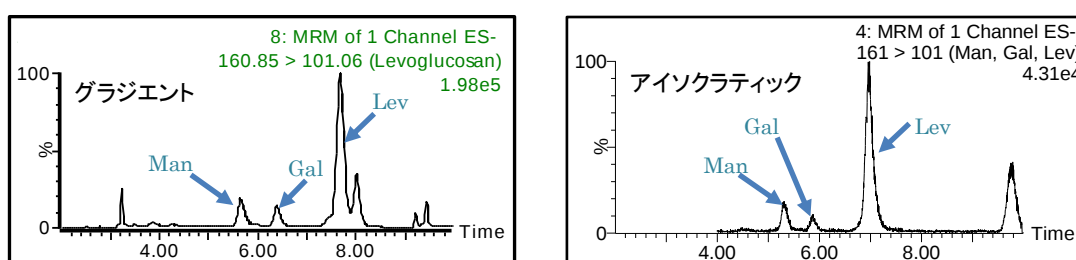


図2 大気環境試料のクロマトグラム
(LC 移動相条件(溶出方法)の比較)

表3 線形回帰による相関 (R²) [GC/MS vs LC/MS]

		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	0.997	0.995	0.999
	夏季	0.998	0.999	0.998
富津下飯野	春季	0.996	0.974	0.998
	夏季	0.998	0.993	0.996
勝浦小羽戸	春季	0.999	0.980	0.997
	夏季	0.998	0.988	0.993

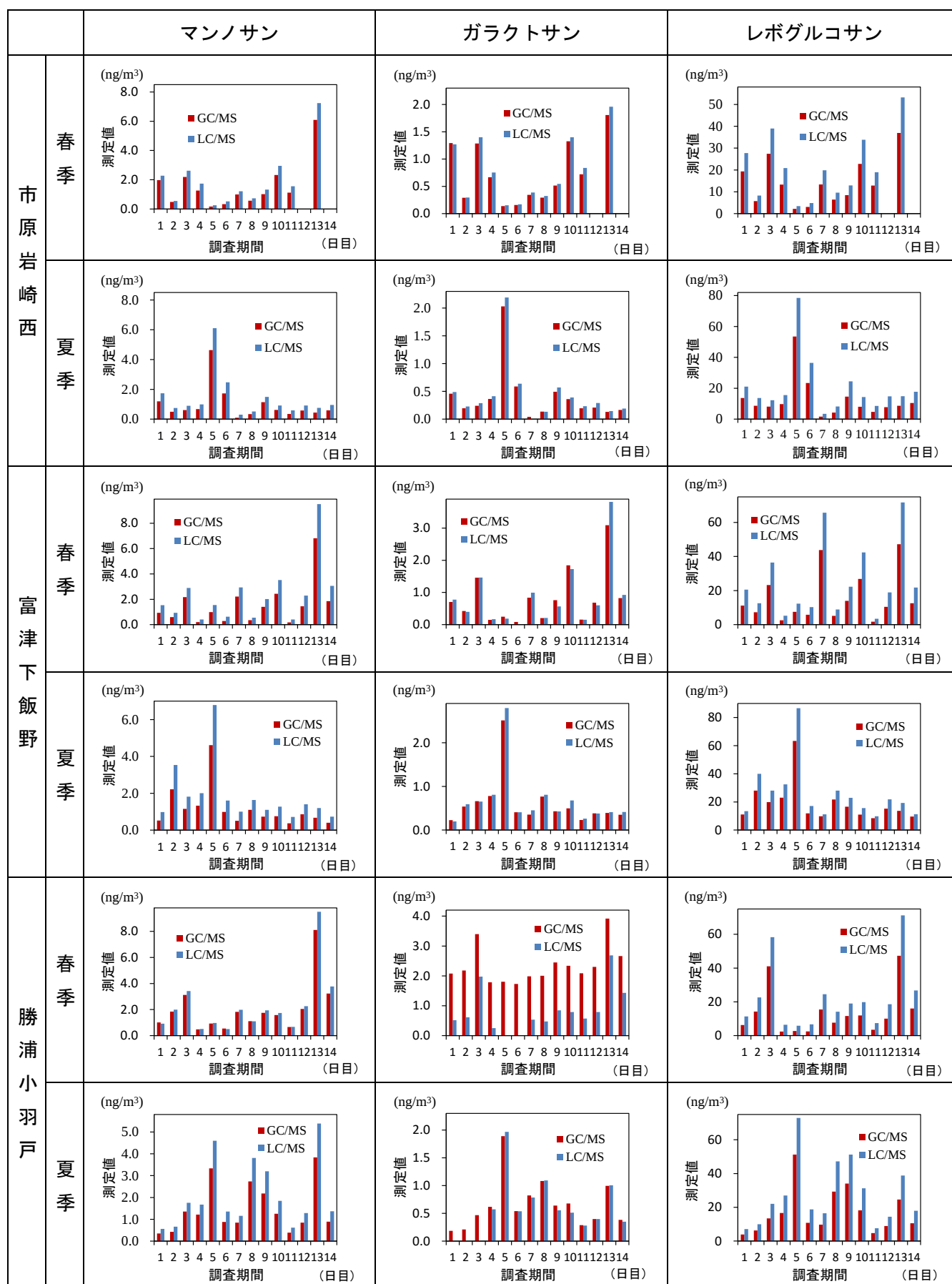


図3 大気環境試料 PM_{2.5} 中の各化合物の測定値 (2016 年度試料)