

JMS-T100GC “AccuTOF GC”によるプール血清中 POPs の迅速分析[] ～ PCB と有機塩素系農薬の定性分析～

【はじめに】

ヒト血液は食物連鎖や生活環境を通じた曝露により PCBs を含む POPs (残留性有機汚染物質) による汚染を受けている。これら POPs は難分解性で生体内に長期に渡り蓄積し、発ガン性や免疫毒性、内分泌攪乱作用等による生体影響が危惧される。そのためヒト血液中の POPs をモニタリングする事は、人体蓄積の指標として重要である。これら PCBs を含む POPs の測定は高分解能二重収束型質量分析装置を用いた SIM モードによる方法が主流であるが、この方法では測定チャンネル数の制限やグルーピングの制限等により、多検体の同時多成分定量分析には有効とは云い難く、さらに SCAN モードによる測定でない為、定性分析が不可能である。

TOF-MS は常時高分解能条件下でマススペクトルを取込む事ができる。また、得られたデータの質量精度が高いため簡単に精密質量が求められ、組成式の決定が可能である。そこで、POPs の迅速分析[] (MSTips No.xxx) で紹介した PCBs を定量分析したデータを用い、6 塩素化体の PCB (# 153) の精密質量から組成式を求めた。また、試料中には有機塩素系農薬の *p,p'*-DDE も含まれることが予想されることから、本化合物の検索を行い、定性と定量の同時分析が可能か検証した。

【試料及び方法】

試料及び方法は、POPs の迅速分析[] で用いた方法で行った。(MSTips No.049 を参照)

測定条件

GC条件	GC:	Agilent社製 6890N
	カラム:	HT8-PCB(30m × 0.25mmI.D.)
	オープン:	120 (1min) 120 min 160 6 /min 280 (3min)
	注入口:	280 、 Splitless
	注入量:	2 μl
	キャリアガス:	He、1.0ml/min(定流量)
MS条件	MS:	JMS-T100GC “AccuTOF GC”
	測定質量範囲:	m/z 170 - 520
	スペクトル記録速度:	0.20 秒(5 スペクトル/秒)
	イオン源:	EI+(40eV、600 μA)

【結果】

図 1 にプール血清の測定結果(TIC)を示す。TIC では夾雑成分が非常に多く、このままでは PCBs を確認することが出来ない。そこで、6 塩素化体のマスクロマトグラム(理論質量 ± 0.05)の作成を行い、そのクロマ

トグラムピーク(2.5pg 相当の面積値であった)からマススペクトルを作成し、6塩素化体の検索を行なった。得られたマススペクトルに観測された分子イオンピークの精密質量より組成式を求めた結果、6塩素化体の PCB である事が決定できた。表 1 に組成演算の結果を示す。

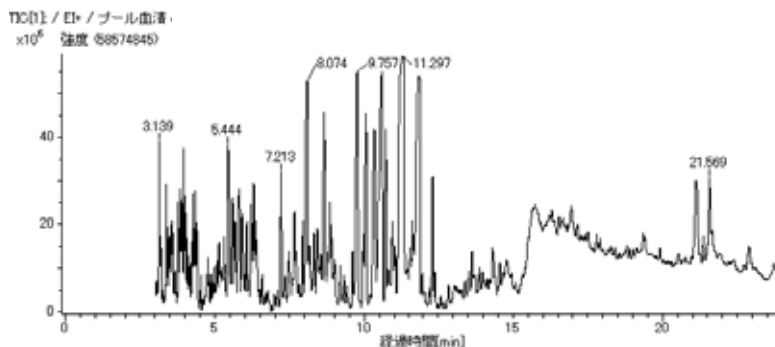


図1. プール血清の TIC クロマト

表 1. 6 塩素化体 PCB (# 153) の組成演算の結果

	理論値	実測値	誤差 (mmu)	組成式
プール血清 1	357.8444	357.8442	-0.2	$^{12}\text{C}_{12}^{1}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_6$
プール血清 2		357.8439	-0.5	
プール血清 3		357.8449	0.5	

また、プール血清中に含まれる、*p,p'*-DDE の検索を行った。*p,p'*-DDE の分子イオンのマスクロマトグラム(理論質量 ± 0.05)よりマススペクトルの作成を行った(図 2)。このマススペクトルを用いデータベースによる検索を行い *p,p'*-DDE である事を推定し、さらに分子イオンピークの精密質量より組成式を求め *p,p'*-DDE である事を決定した(表 2)。

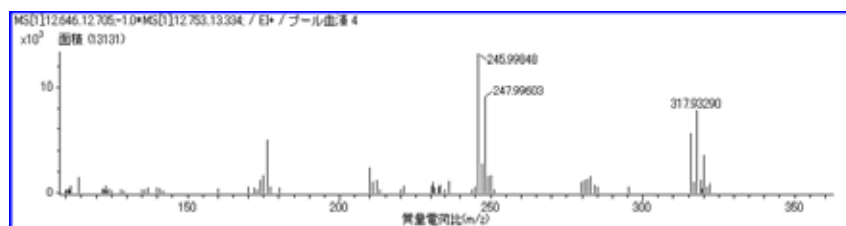


図 2 . 血清中の *p,p'*-DDE のマススペクトル

表 2 . *p,p'*-DDE の組成演算結果

	理論値	実測値	誤差 (mmu)	組成式
プール血清 1	315.9380	315.9370	-1.0	$^{12}\text{C}_{14}^{1}\text{H}_8^{35}\text{Cl}_4$
プール血清 2		315.9371	-0.9	
プール血清 3		315.9373	-0.7	

【まとめ】

非常に夾雑成分の多い系、また絶対量 2.5pg のクロマトグラムピークにおいても、精度良く(1mmu 以下)精密質量を得ることが出来た。さらに、PCBs の定量のみならず、同一のデータを用い、PCB や *p,p'*-DDE の精密質量から組成式を求め同定を行った。このように一度の測定で微量物質の定量と定性が同時に行ことのできる TOF-MS による測定は非常に有効である。

【データ提供】

愛媛大学農学部 環境計測学研究室 榎本剛司、松田宗明、河野公栄、脇本忠明 氏