

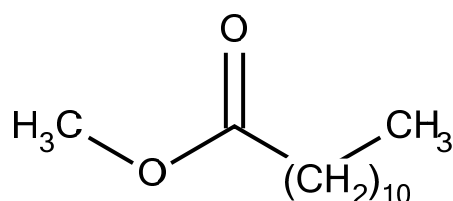
メチル=ドデカノアート

Methyl dodecanoate

別名：ドデカン酸メチル、ラウリン酸メチル

Methyl Laurate

【対象物質の構造】



CAS 番号：111-82-0

分子式：C₁₃H₂₆O₂

【物理化学的性状】

	値	測定条件	備考	出典
分子量	214.34			
分子量(モノアイソチック質量)	214.193			
融点	5.2°C	-	-	1
沸点	267°C	-	-	1
水溶解度	1.13 mg/L	25°C	推定値	2
蒸気圧	0.00411 mmHg (0.00547 hPa [*])	25°C	-	3
log P _{ow}	5.28	-	推定値	2
比重又は密度	0.8702 g/m ³	20°C	-	1
ヘンリー定数	0.00298 atm·m ³ /mol	25°C	推定値	4
引火点	125°C	-	-	5
燃焼範囲	0.6-4.9%	-	推定値	3

^{*}：換算値（1 mmHg = 1.33 hPa による）

【毒性、用途】

〔毒性〕⁶⁾

藻類に関する毒性	生育阻害試験（面積法）	EC ₅₀	0.18 mg/L (72 時間)
	生育阻害試験（面積法）	NOEC	0.040 mg/L (72 時間)
	生育阻害試験（速度法）	EC ₅₀	0.32 mg/L (72 時間)
	生育阻害試験（速度法）	NOEC	0.040 mg/L (72 時間)
無脊椎動物に関する毒性	遊泳阻害試験	EC ₅₀	0.23 mg/L (48 時間)
	繁殖阻害試験	EC ₅₀	0.22 mg/L (21 日間)
	繁殖阻害試験	NOEC	0.081 mg/L (21 日間)
魚類に対する毒性	急性毒性試験	LC ₅₀	>0.52 mg/L (96 時間)

〔用途〕^{7),8)}

食品添加物、界面活性剤原料等

出典

- 1) Lide, D.R,(ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics 84th Edition
- 2) Philip H. Howard, William M. Meylan, Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals
- 3) Carl L.Yaws: Handbook of Chemical Compound Data for Process Safty, Gulf Publishing Company
- 4) SRC PhysProp Database
- 5) ランカスター試薬カタログ
- 6) Webkis-plus（化学物質データベース）
- 7) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化学物質総合情報提供システム (CHRIP)
- 8) 花王ケミカル HP

§1 分 析 法

(1) 分析法の概要

あらかじめアスコルビン酸及びヘキサンを添加したねじロガラス瓶に水質試料を採取し、現場で振とうする。運搬及び保管は冷蔵保存して行う。試料は全量使用し、容器をアセトンで洗いこみ、振とう抽出し、脱水、濃縮する。シリカカートリッジカラムでクリーンアップ後、シリンジスパイク内標準（以下、「内標準」という）を添加し、GC/MS-SIM 法で測定する。

対象物質以外にもデカン酸イソプロピル、オクタン酸イソペンチル、オクタン酸ペンチル、デカン酸プロピル、ウンデカン酸エチル等 13 物質を同時分析することができる（注 1）。

(2) 試薬・器具

【試薬】

ドデカン酸メチル	: 和光純薬工業製 特級 (98.0%)
ナフタレン- d_8	: 環境分析用 和光純薬工業製 (98.0%)
ポリエチレングリコール 200	: 東京化成工業製
ヘキサン、アセトン	: 残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮品)
無水硫酸ナトリウム	: 残留農薬試験用
シリカカートリッジ	: SUPELCO 製 LC-Si (1 g/6 mL) Glass Tube w/PTFE Frits (注 2)
ワコーゲル(R)C-200	: 和光純薬工業製 (注 3)
精製水	: Milli-Q Advantage Millipore 製

【標準液の調製】

〔標準液〕

ドデカン酸メチルを 20.0 mg 精秤し、ヘキサンで正確に 20 mL とし、1000 mg/L の標準原液を調製する。標準原液を分取し、ヘキサンで希釈し 10.0 $\mu\text{g/mL}$ の標準液を調製する。

〔内標準液〕

ナフタレン- d_8 を 10.0 mg 精秤し、ヘキサン 100 mL に溶解させ、100 mg/L の内標準原液を調製する。内標準原液を分取し、ヘキサンで 4.00 $\mu\text{g/mL}$ の内標準液を調製する。

〔検量線用標準液の調製〕

標準液を適宜ヘキサンで希釈して2.00 ～ 500 ng/mLの検量線用標準液を調製する。各濃度の検量線用標準液には内標準液を20.0 ng/mL（注4）及びポリエチレングリコール200を50 µg/mL（注5）の濃度になるように添加する。

【器具】

ロータリーエバポレータ（恒温槽付き）：抽出液の濃縮に用いる。

振とう器：分液ロートの振とうに用いる。

窒素濃縮装置：溶媒の濃縮に用いる。

ねじロガラス瓶(1 L)（注6）、分液ロート（2 L）、トールビーカー（200 mL）、ナス型フラスコ（200 mL）、メスシリンダー（2 L、100 mL）、スピッツ型共栓付き試験管(10 mL)、マイクロシリンジ（注7）、パストゥールピペット、駒込ピペット

(3) 分析法

【試料の採取及び保存等】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成21年3月）に従う。ただし、ドデカン酸メチルは加水分解することから、あらかじめアスコルビン酸1 g及びヘキサン100 mLを添加したねじロガラス瓶に水質試料を約1 L採取し、現場で振とうする（注8）。運搬及び保管は冷蔵保存して行う。

【試料の前処理及び試験液の調製】

水質試料はメスシリンダーに移し、試料量を量る。試料水は、全量を2 L分液ロートに移し、ねじロガラス瓶とメスシリンダーはアセトン50 mL程度で洗浄し（注9）、分液ロートに加え、約10分間振とう抽出を行う。静置後、水層は採取容器に移し、ヘキサン層は200 mL トールビーカーに採取する。水層は、分液ロートに戻し、再度ヘキサン50 mLで約10分間振とう抽出を行う。抽出液を合わせた後、無水硫酸ナトリウムで脱水する。抽出液は、ヘキサンで200 mL ナス型フラスコに洗いこみ、ロータリーエバポレータを用いて減圧濃縮し、約1 mLとする。

シリカカートリッジをヘキサン10 mLでコンディショニング（注10）し、溶出液の受器として10 mLスピッツ型試験管をセットする。試料抽出液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、ヘキサン10 mLで濃縮容器及びカラム壁面を洗いながら試料をカラムに負荷する。ヘキサン溶出液は廃棄し、

分析には供しない。別のスピッツ型試験管をセットし、アセトン/ヘキサン(1:9) 5 mL で溶出する。溶出液は、窒素気流下で 1 mL まで濃縮し、内標準液 (4.00 µg/mL) をマイクロシリンジで 5.0 µL 添加し、試験液とする。

【空試験液の調製】

試料と同じ量の精製水を用い、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従った操作をして得た試験液を空試験液とする。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

使用機種	: GC:Agilent7890A、MS:JMS-Q1000GC Mk II
使用カラム	: HP-INNOWAX 30 m×0.25 mm, 0.25 µm (Agilent)
カラム温度	: 50°C (2 min) → 20°C/min → 120°C (0 min) → 5°C/min → 260°C (6 min)
注入方法	: スプリットレス (パージ開始時間 1.5 min)
注入口温度	: 240°C
試料注入量	: 1 µL
キャリアーガス	: ヘリウム(1.5 mL/min)
インターフェース温度	: 230°C
イオン源温度	: 210°C
イオン化電圧	: 70 eV
検出モード	: SIM
モニターイオン	: ドデカン酸メチル m/z 214 (定量用) m/z 171 (確認用) 143 (確認用) ナフタレン- d_8 m/z 136

〔検量線〕

検量線用標準液 1.00 µL を GC/MS に注入し、標準物質と内標準物質のピーク面積比及び濃度比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 1.00 µL を GC/MS に注入し、標準物質と内標準物質の濃度比及びピーク面積比から検量線により検出量を求める。

〔濃度の算出〕

試料中の濃度 C (ng/L) は、次式により算出する。

$$C \text{ (ng/L)} = R \times Q / V$$

R : 検量線から求めた内標準物質に対する対象物質の濃度比

Q : 試料中に添加した内標準物質の量 (ng)

V : 試料量 (L) (注 11)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 20.0 \text{ ng}$$

(= 添加内標準の濃度 (4.00 $\mu\text{g/mL}$) $\times$ 添加内標準の容量 (5.0 μL))

$$V = 1.0 \text{ (L)}$$

即ち、

$$C = R \times 20 \text{ (ng/L)}$$

である。

〔装置検出下限値 (IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す (注 12)。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/L)
ドデカン酸メチル	0.35	1.00	1	0.35

〔測定方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) 〕

本測定方法による MDL 及び MQL を表 2 に示す (注 13)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
ドデカン酸メチル	1.00	1	1.1	2.9

注 解

(注 1) 同時分析可能な物質は次の 12 物質である。

デカン酸メチル($C_{11}H_{21}O_2$)、デカン酸イソプロピル($C_{13}H_{26}O_2$)、オクタン酸イソペンチル($C_{13}H_{26}O_2$)、ウンデカン酸メチル($C_{12}H_{24}O_2$)、オクタン酸ペンチル($C_{13}H_{26}O_2$)、デカン酸プロピル($C_{13}H_{26}O_2$)、ウンデカン酸エチル($C_{13}H_{26}O_2$)、テトラデカン酸メチル($C_{15}H_{30}O_2$)、パルミチン酸メチル($C_{17}H_{34}O_2$)、ステアリン酸メチル($C_{19}H_{38}O_2$)、イコサン酸メチル($C_{21}H_{42}O_2$)、ドコサン酸メチル($C_{23}H_{46}O_2$)

(注 2) 市販カートリッジカラムは、メーカーやロットにより対象物質が含まれていたり、妨害ピークが見られたりすることがある。あらかじめ、分析に支障が無いか確認する必要がある。なお、カートリッジカラムをアセトンで洗浄した後、ヘキサンに置換して使用すれば対象物質の分析にはほとんど支障ない場合もある。

(注 3) 市販カートリッジカラムが使用できない場合は、自家調製した 5%含水シリカゲル(1 g)を使用する。ワコーゲル(R)C-200 を 130°C で一晚(約 14 時間程度)加熱した後、デシケーター中で放冷し、95 g を共栓三角フラスコに量り取り、精製水を 5 mL 添加し、振とう機で約 1 時間振とうする。調製後、デシケーター中で保存し、翌日以降に使用する。内径 10 mm のクロマト管にガラスウールと無水硫酸ナトリウム(約 0.5 cm 程度)を詰めヘキサンでシリカゲル 1 g を湿式充填し、気泡を取り除き、さらに無水硫酸ナトリウム(約 0.5 cm 程度)を詰める。

(注 4) 内標準物質の添加量は、使用する GC/MS の感度等により適宜変更しても良い。

(注 5) マトリックス効果対策のためにポリエチレングリコール 200 を添加する。ポリエチレングリコール 200 をアセトンに溶解し、2000 $\mu\text{g/mL}$ の溶液を調製し、各検量線用標準液に 25 μL (50 μg) ずつ添加する。

(注 6) キャップの内側のセプタムに脂肪酸メチル類が吸着しやすいので、使用前に溶媒等で十分洗浄し、対象物質が検出されないことを確認すること。

(注 7) 吐出誤差 2%以下であることをあらかじめ確認しておくことが望ましい。精度を保証するため、校正されたデジタルマイクロシリンジや検量証明書付きマイクロシリンジの使用が有効である。例として SGE 製があるが推奨するものではない。

(注 8) 対象物質は加水分解性があり、試料の保存ができないため試料採取時に現場でヘキサン抽出する。試料採取量はヘキサン振とうが出来るように上部に空隙を残し、振とうは、手で激しく 30 秒以上振り混ぜる。ヘキ

サンと試料水が共存した状態で2週間以上保存できるが、出来るだけ早く抽出操作を行うのが望ましい。

(注9) 同時分析対象物質の一部は、ガラス壁面に吸着することから試料は全量を使用し、試料瓶等はアセトンで洗い込む。

(注10) 妨害ピークや対象物質の操作ブランクが認められる場合は、アセトン5 mLで3回程度洗浄後、ヘキサン5 mLを3～5回程度流し、ヘキサンに十分置換して使用する。それでも妨害ピーク等が除去できない場合は、自家調製した5%含水シリカゲル(1 g)を使用すること。なお、溶出パターンは事前に確認すること。

(注11) 試料量は、あらかじめメスシリンダーで測定した値である。

(注12) IDLは、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成21年3月)に従って算出した。算出結果を表3に、IDL測定時のクロマトグラムを図1に示す。

表 3 IDL の算出結果

物質名	ドデカン酸メチル
試料量 (L)	1.00
最終液量 (mL)	1.00
注入液濃度 (ng/mL)	5.00
装置注入量 (μL)	1.00
結果 1 (ng/mL)	5.09
結果 2 (ng/mL)	5.08
結果 3 (ng/mL)	5.13
結果 4 (ng/mL)	5.24
結果 5 (ng/mL)	5.04
結果 6 (ng/mL)	5.05
結果 7 (ng/mL)	4.95
平均値 (ng/mL)	5.083
標準偏差 (ng/mL)	0.0890
IDL(ng/mL)	0.35
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.35
S/N 比	11.5
CV(%)	1.8

$$*: IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$$

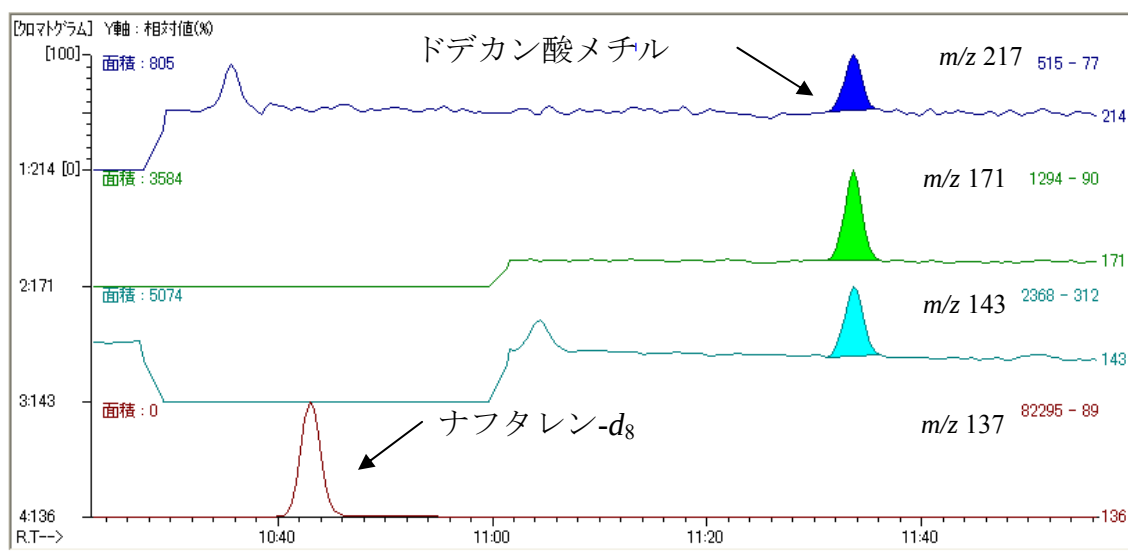


図 1 IDL 算出時のクロマトグラム

(注 12) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って算出した。MDL 算出用試料は、河川水(用水)を希釈、調製した。算出結果を表 4 に、MDL 測定時のクロマトグラムを図 2 に示す。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	ドデカン酸メチル
試料	河川水
試料量 (L)	1.00
標準添加量(ng)	5.00
試料換算濃度(ng/L)	2.00
最終液量(mL)	1.00
注入液濃度(ng/mL)	5.00
装置注入量(nL)	1.00
操作ブランク平均(ng/L) ^{*1}	<0.35
無添加平均(ng/L) ^{*2}	<0.35
結果 1 (ng/L)	4.64
結果 2 (ng/L)	4.23
結果 3 (ng/L)	4.24
結果 4 (ng/L)	5.02
結果 5 (ng/L)	4.52
結果 6 (ng/L)	4.79
結果 7 (ng/L)	4.70
平均値 (ng/L)	4.591
標準偏差 (ng/L)	0.290
MDL (ng/L) ^{*3}	1.1
MQL (ng/L) ^{*4}	2.9
CV (%)	6.3
S/N 比	18

*1 : 精製水 1.00 L を同様の操作を行い測定した値の平均値 (n = 2)

*2 : MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n = 2)

*3 : $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4 : $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

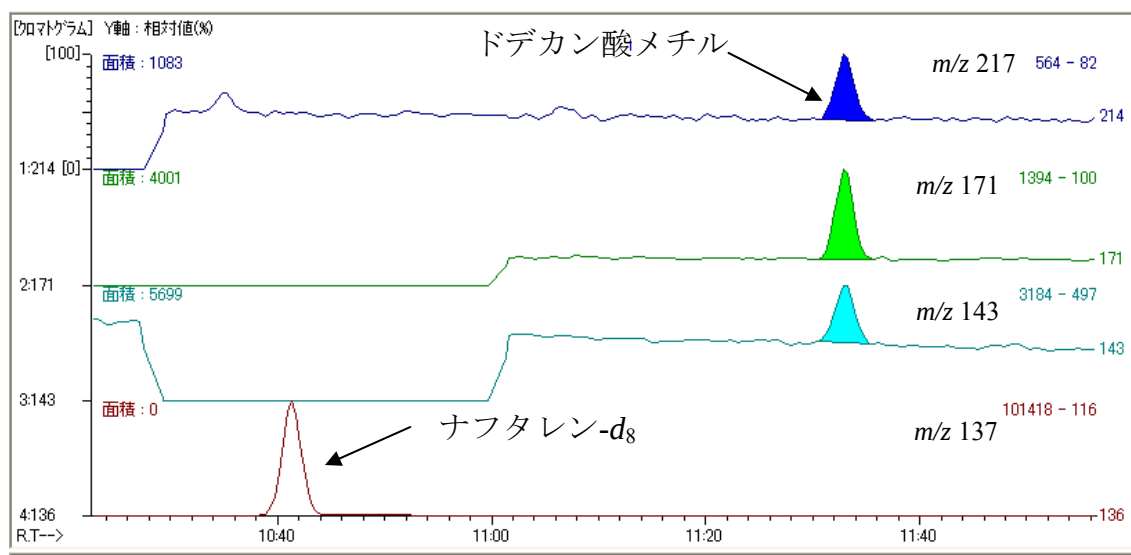


図2 MDL 算出時のクロマトグラム

§2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

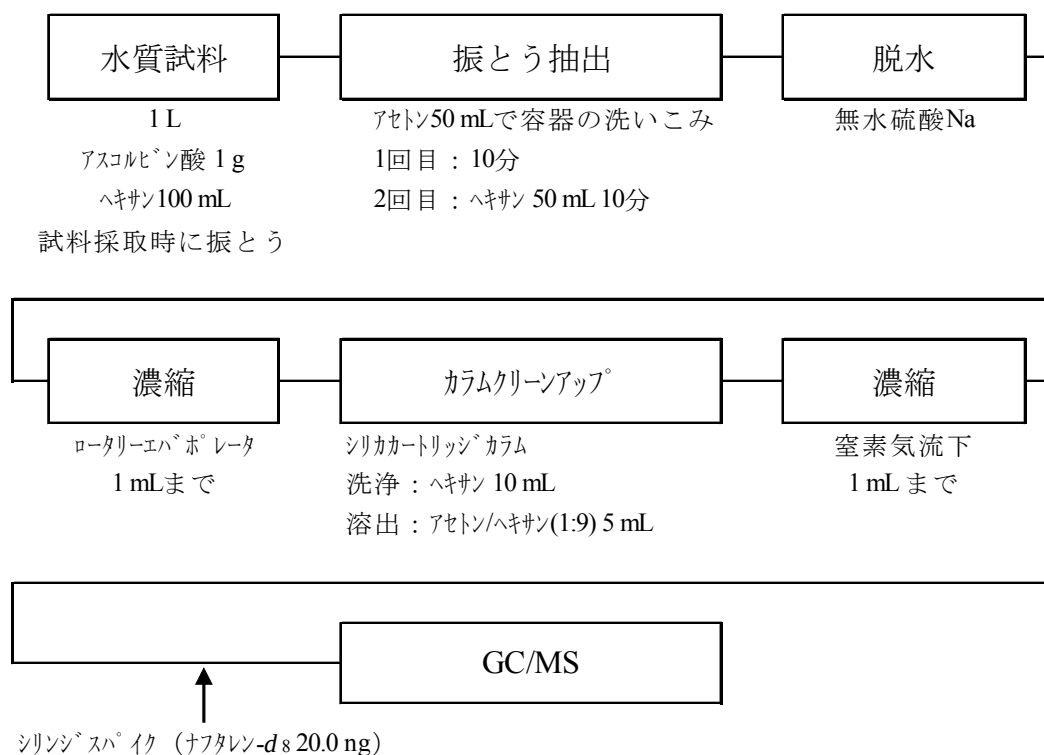


図3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

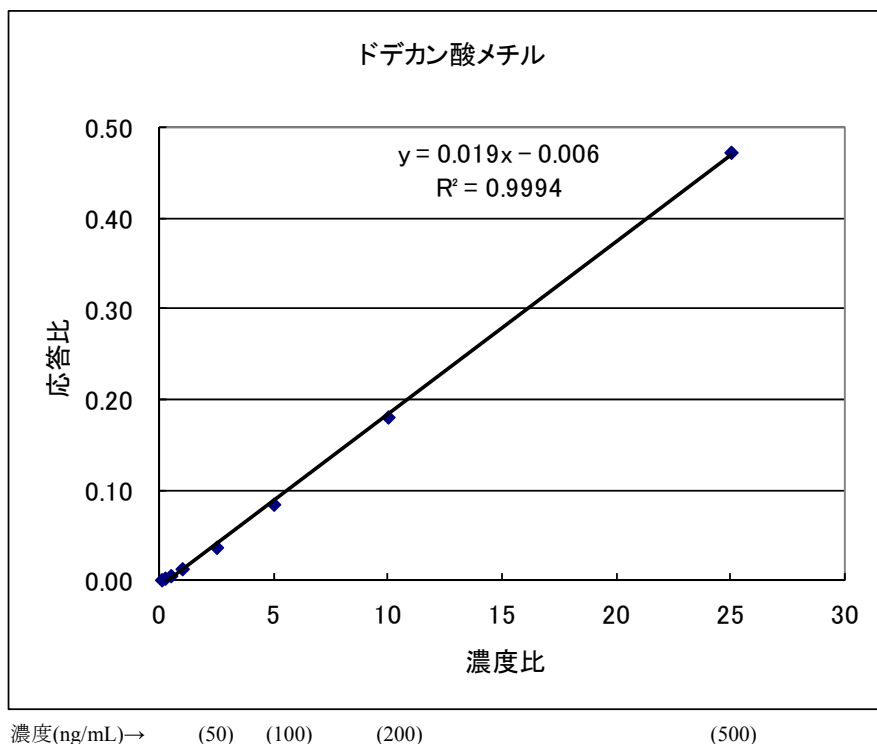


図 4-1 検量線：ドデカン酸メチル

(内標準物質 20.0 ng/mL 対象物質濃度範囲 2.00～500 ng/mL)

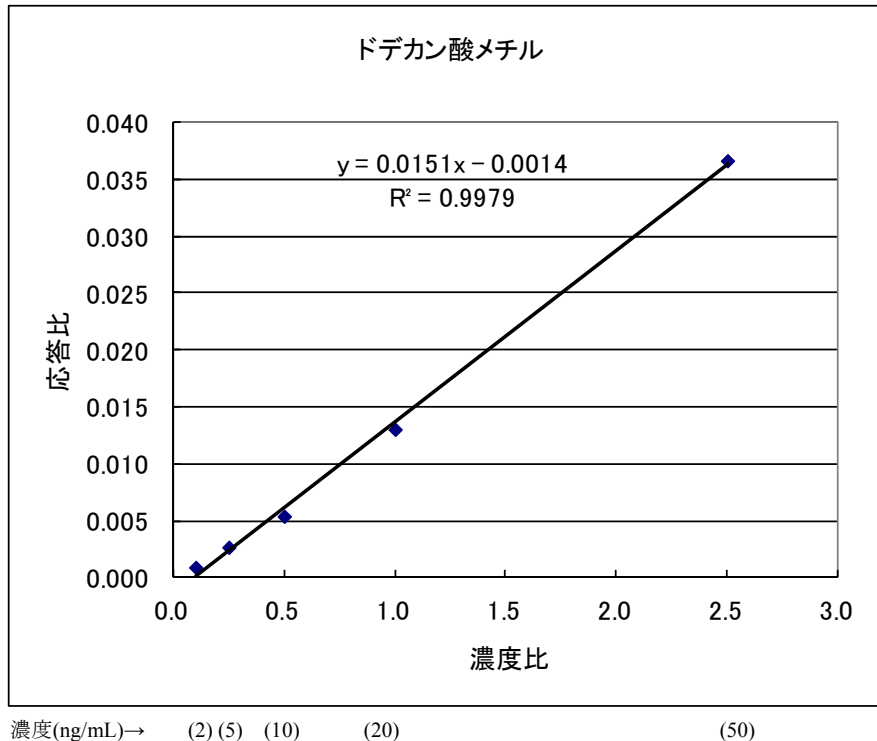


図 4-2 検量線：ドデカン酸メチル

(内標準物質 20.0 ng/mL 対象物質濃度範囲 2.00～50.0 ng/mL)

表 5 検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		ドデカン酸メチル (As)	ナフタレン- d_8 (Ais)	
		(m/z 214)	(m/z 136)	
0.1	2.00	281	322959	0.00087
0.25	5.00	909	345265	0.00263
0.5	10.0	1724	321774	0.00536
1	20.0	4066	312864	0.01300
2.5	50.0	11595	316670	0.03662
5	100	27513	326573	0.08425
10	200	60223	333786	0.18042
25	500	156837	331924	0.47251

〔標準物質のクロマトグラム〕

標準物質のクロマトグラムを図5に示す。

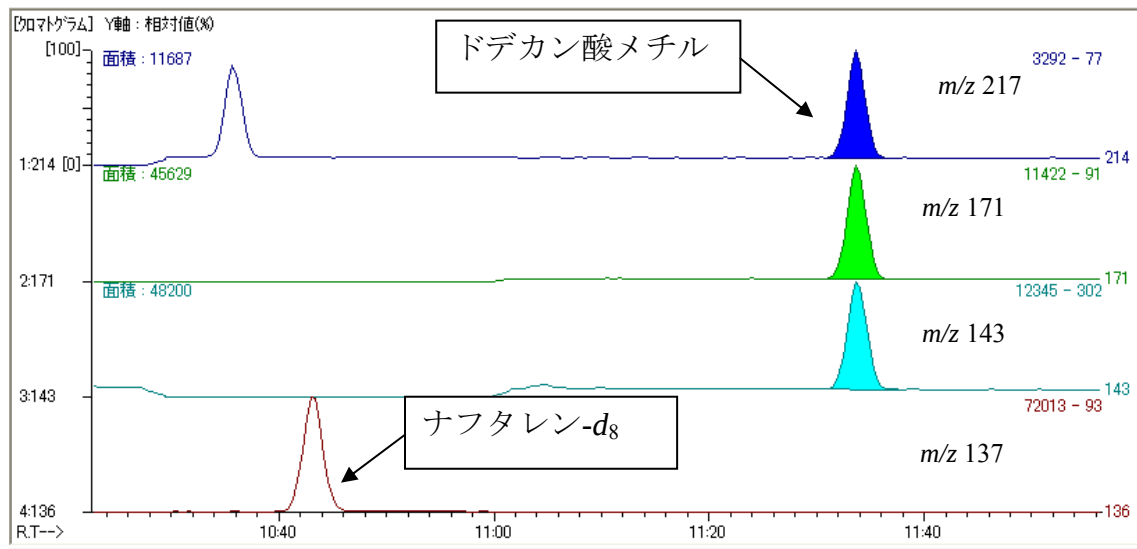


図 5 標準物質のクロマトグラム

〔標準物質のマスペクトル〕

標準物質と内標準物質のマスペクトルを図6に示す。

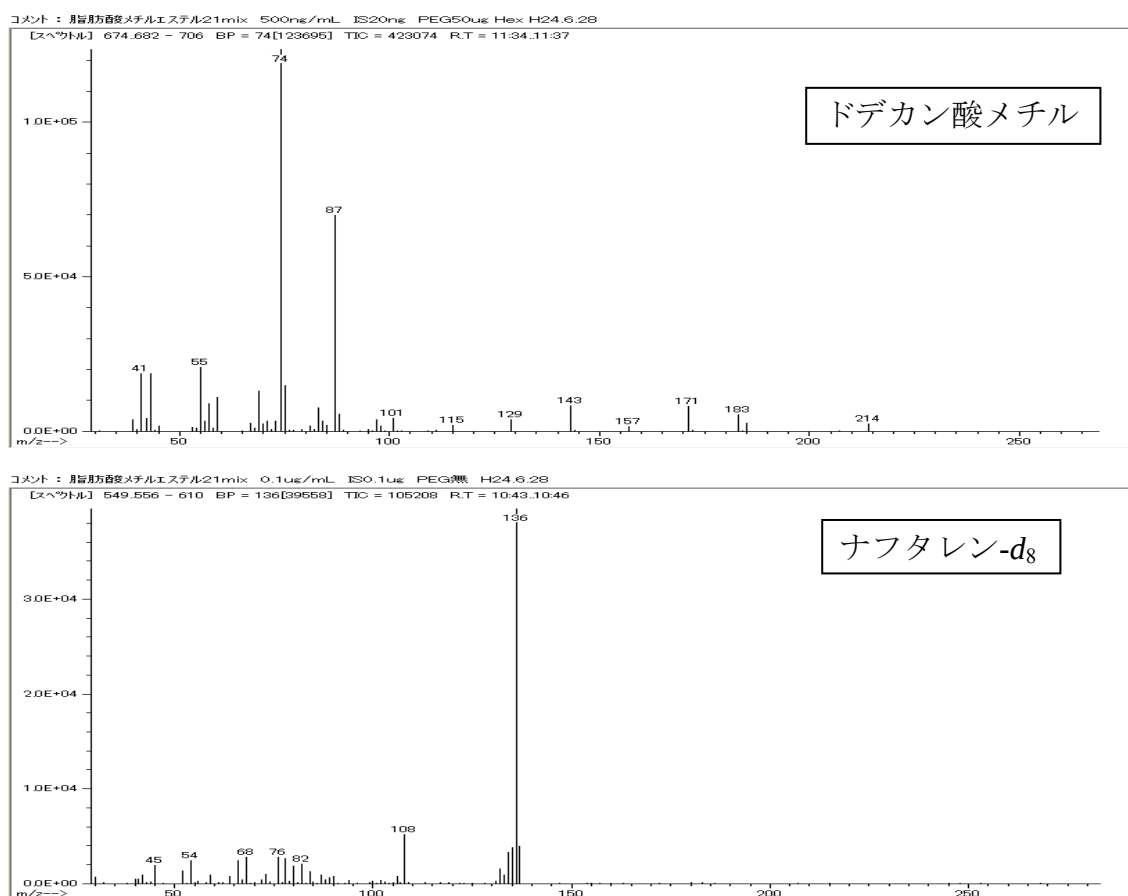


図6 マスペクトル

〔操作ブランク〕

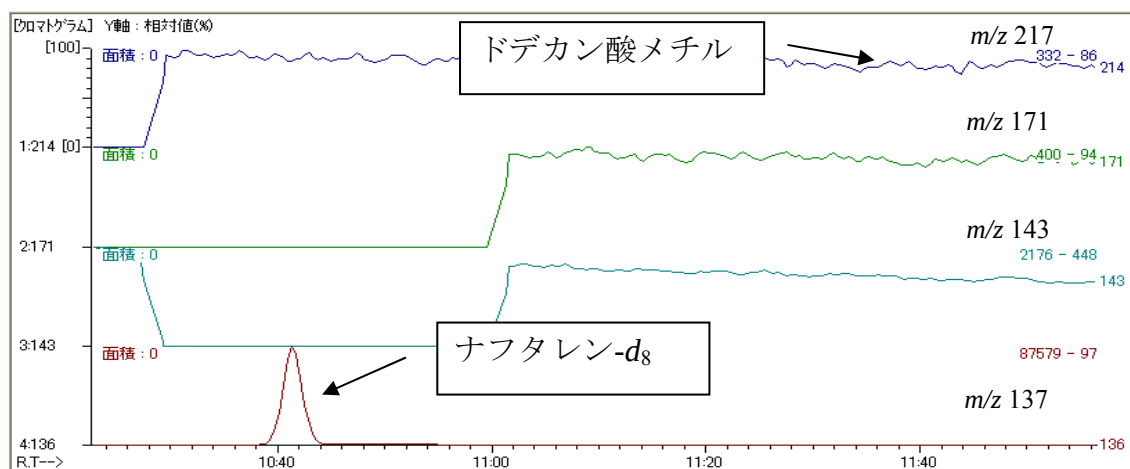


図7 操作ブランクのクロマトグラム

〔添加回収試験〕

添加回収試験結果を表 6 と図 8 に示す。添加回収試験には、河川水は旭川乙井手堰、海水は岡山県水島沖の水質試料を使用した。

表 6-1 添加回収試験

物質名	試料	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (ng/L)	添加回収率 (%)	変動係数 (%)
ドデカン酸メチル	河川水	無添加	2	<0.35	-	-
		25.0	6	26.1	104	6.3
	海水	無添加	2	<0.35	-	-
		25.0	6	21.9	88	4.9
デカン酸イソプロピル	河川水	無添加	2	<0.34	-	-
		10.0	6	10.1	101	6.4
	海水	無添加	2	<0.34	-	-
		10.0	6	8.4	84	4.3
オクタン酸イソペンチル	河川水	無添加	2	<0.17	-	-
		5.0	6	4.7	95	1.4
	海水	無添加	2	<0.17	-	-
		5.0	6	4.5	89	6.4
オクタン酸ペンチル	河川水	無添加	2	<0.18	-	-
		5.0	6	5.0	100	5.1
	海水	無添加	2	<0.18	-	-
		5.0	6	4.2	84	4.2
デカン酸プロピル	河川水	無添加	2	<0.28	-	-
		5.0	6	5.1	102	7.0
	海水	無添加	2	<0.28	-	-
		5.0	6	4.1	82	4.9
ウンデカン酸エチル	河川水	無添加	2	<0.17	-	-
		10.0	6	10.3	103	6.2
	海水	無添加	2	<0.17	-	-
		10.0	6	8.3	83	5.5
デカン酸メチル	河川水	無添加	2	<0.13	-	-
		5.0	6	5.2	103	4.4
	海水	無添加	2	<0.13	-	-
		5.0	6	4.5	89	4.7
ウンデカン酸メチル	河川水	無添加	2	<0.28	-	-
		10.0	6	9.6	96	4.1
	海水	無添加	2	<0.28	-	-
		10.0	6	8.1	81	5.0

表 6-2 添加回収試験

物質名	試料	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (ng/L)	添加回収率 (%)	変動係数 (%)
テトラデ カン酸メ チル	河川水	無添加	2	<0.35	-	-
		25.0	6	27.0	108	6.3
	海水	無添加	2	<0.35	-	-
		25.0	6	20.5	82	10.4
パルミチ ン酸メチ ル	河川水	無添加	2	<0.67	-	-
		25.0	6	24.2	97	4.6
	海水	無添加	2	<0.67	-	-
		25.0	6	16.8	67	23.8
ステアリ ン酸メチ ル	河川水	無添加	2	<0.19	-	-
		5.0	6	5.2	104	3.2
	海水	無添加	2	<0.19	-	-
		5.0	6	3.6	72	19.7
イコサン 酸メチル	河川水	無添加	2	<0.31	-	-
		25.0	6	26.2	105	4.1
	海水	無添加	2	<0.31	-	-
		25.0	6	18.1	72	8.9
ドコサン 酸メチル	河川水	無添加	2	<0.58	-	-
		25.0	6	26.3	105	10.0
	海水	無添加	2	<0.58	-	-
		25.0	6	19.4	77	9.7
テトラコ 酸メチル	河川水	無添加	2	<0.45	-	-
		10.0	6	10.6	106	12.1
	海水	無添加	2	<0.45	-	-
		10.0	6	7.8	78	12.0

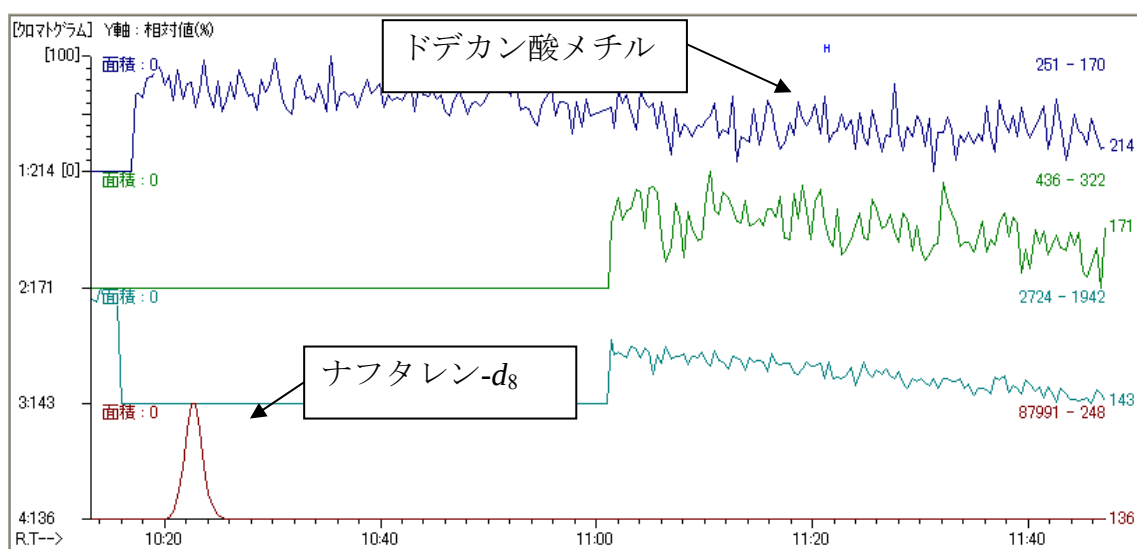


図 8-1 添加回収試験時のクロマトグラム (河川水無添加)

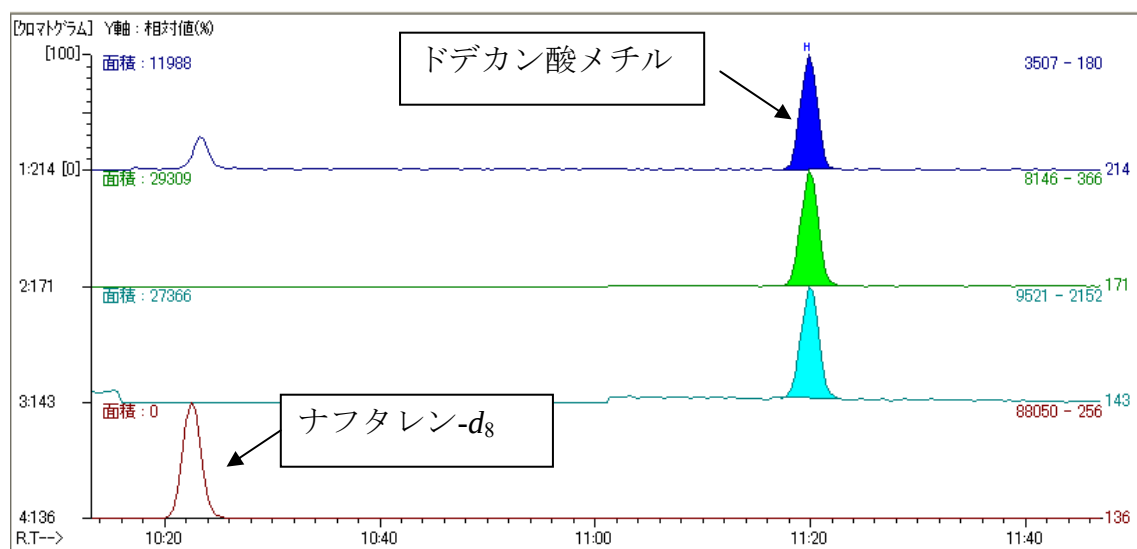


図 8-2 添加回収試験時のクロマトグラム (河川水 25 ng 添加)

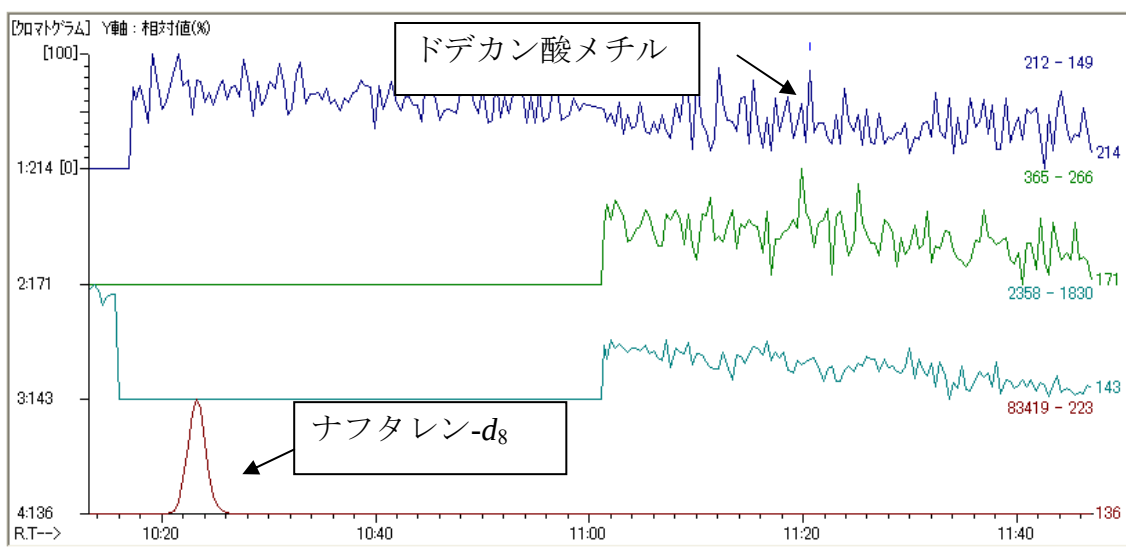


図 8-3 添加回収試験時のクロマトグラム（海川水無添加）

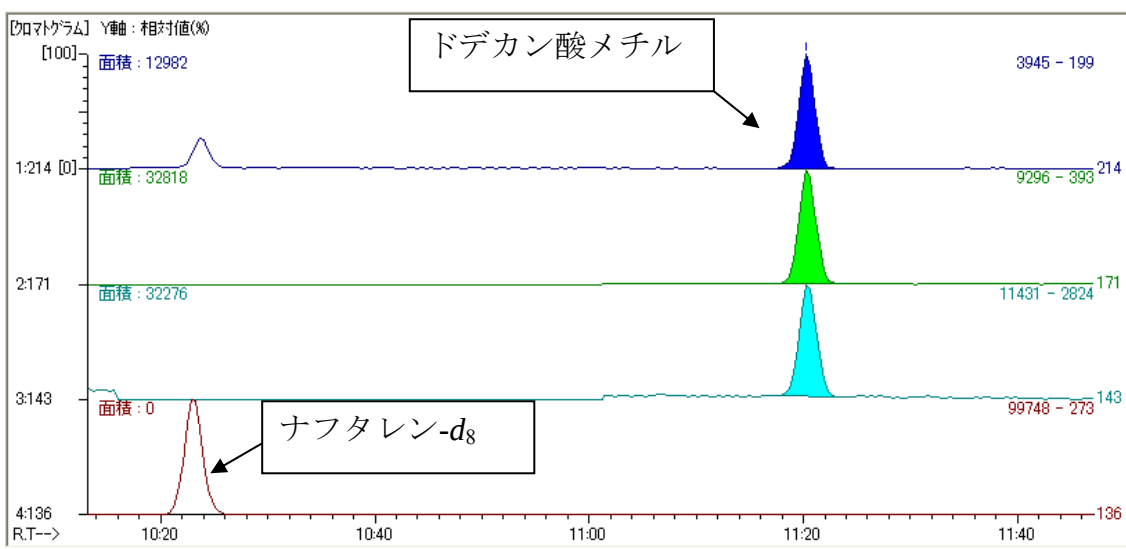


図 8-4 添加回収試験時のクロマトグラム（海水 25 ng 添加）

〔分解性試験〕

分解性スクリーニング試験結果を表 7 に示す。

表 7 分解性スクリーニング

物質名		1 時間後の 残存率 (%)	7 日後の残存率 (%)	
			明所	暗所
ドデカン酸メチル	pH5	81	29	31
	pH7	79	0	0
	pH9	73	0	0
デカン酸イソプロピル	pH5	85	54	46
	pH7	79	0	0
	pH9	77	0	0
オクタン酸イソペンチ ル	pH5	85	52	45
	pH7	79	1	0
	pH9	77	10	21
オクタン酸ペンチル	pH5	88	31	34
	pH7	83	0	1
	pH9	80	2	5
デカン酸プロピル	pH5	86	29	31
	pH7	81	0	0
	pH9	79	0	0
ウンデカン酸エチル	pH5	87	30	33
	pH7	82	0	0
	pH9	81	0	0
デカン酸メチル	pH5	80	46	35
	pH7	74	0	0
	pH9	73	0	0
ウンデカン酸メチル	pH5	84	45	40
	pH7	75	0	0
	pH9	74	0	1
テトラデカン酸メチル	pH5	91	8	14
	pH7	91	1	0
	pH9	85	0	1
パルミチン酸メチル	pH5	98	10	22
	pH7	98	3	3
	pH9	95	4	3
ステアリン酸メチル	pH5	99	17	37
	pH7	97	2	3
	pH9	97	36	39
イコサン酸メチル	pH5	102	25	48
	pH7	102	7	15
	pH9	100	83	91
ドコサン酸メチル	pH5	97	24	59
	pH7	100	9	36
	pH9	96	117	143
テトラコ酸メチル	pH5	100	26	61
	pH7	100	10	52
	pH9	100	128	140

初期濃度 : 0.2 µg/L

〔保存性試験〕

分解性があることからいくつかの条件で保存性試験を実施した。河川水 1 L 当たりアスコルビン酸 1 g (pH 約 3)、硫酸 10 mL (pH 約 1)、10%硫酸銅 10 mL をそれぞれ添加し、保存性試験 (標準物質 100 ng 添加)を実施した。アスコルビン酸を添加したものは冷蔵保存、冷凍保存、ヘキサン添加、ヘキサン添加直後に振とう抽出したものを作成し、保存性試験を実施した。

最も保存性が良かった条件は、アスコルビン酸とヘキサンを添加した直後に振とう抽出したものであった。

表 8-1 保存性試験結果 (残存率、%)

物質名	保存条件	1 時間 後	1 日後	4 日後	7 日後
ドデカン酸 メチル	無添加	62	1	0	0
	アスコルビン酸添加	94	60	47	45
	アスコルビン酸添加 (冷凍)	-	65	66	67
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	63	46	49
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	71	73	74
	硫酸添加 (pH=1)	101	49	18	9
	硫酸銅添加	121	58	24	8
デカン酸 イソプロピル	無添加	81	17	4	0
	アスコルビン酸添加	88	65	64	71
	アスコルビン酸添加 (冷凍)	-	64	64	62
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	65	55	59
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	78	83	85
	硫酸添加 (pH=1)	94	47	22	13
	硫酸銅添加	114	65	54	26
オクタン酸 イソペンチル	無添加	78	15	3	0
	アスコルビン酸添加	88	65	64	68
	アスコルビン酸添加 (冷凍)	-	64	65	63
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	65	53	58
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	77	82	83
	硫酸添加 (pH=1)	93	45	16	9
	硫酸銅添加	114	66	56	29
オクタン酸 ペンチル	無添加	74	7	1	0
	アスコルビン酸添加	91	68	64	68
	アスコルビン酸添加 (冷凍)	-	69	70	69
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	69	57	59
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	75	81	81
	硫酸添加 (pH=1)	-	50	19	10
	硫酸銅添加	118	70	55	25

表 8-2 保存性試験結果（残存率、%）

物質名	保存条件	1 時間後	1 日後	4 日後	7 日後
デカン酸 プロピル	無添加	69	5	1	0
	アスコルビン酸添加	91	67	61	61
	アスコルビン酸添加（冷凍）	-	68	70	68
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	67	55	56
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	74	79	79
	硫酸添加 (pH=1)	97	49	19	9
	硫酸鉄添加	117	67	47	19
ウンデカン酸 エチル	無添加	60	5	1	0
	アスコルビン酸添加	83	68	62	62
	アスコルビン酸添加（冷凍）	-	69	71	69
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	68	56	58
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	73	78	79
	硫酸添加 (pH=1)	72	50	20	10
	硫酸鉄添加	84	66	43	17
デカン酸 メチル	無添加	72	4	0	0
	アスコルビン酸添加	84	51	47	50
	アスコルビン酸添加（冷凍）	-	44	46	43
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	44	36	38
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	72	79	80
	硫酸添加 (pH=1)	85	30	14	6
	硫酸鉄添加	105	38	30	18
ウンデカ ン酸メチ ル	無添加	66	1	0	0
	アスコルビン酸添加	88	56	49	49
	アスコルビン酸添加（冷凍）	-	56	55	53
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	55	42	43
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	70	75	76
	硫酸添加 (pH=1)	91	40	17	8
	硫酸鉄添加	110	50	31	16
テトラデ カン酸メ チル	無添加	74	11	1	0
	アスコルビン酸添加	99	68	43	51
	アスコルビン酸添加（冷凍）	-	76	77	85
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	72	51	63
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	78	79	80
	硫酸添加 (pH=1)	112	71	42	37
	硫酸鉄添加	123	64	21	1
パルミチ ン酸メチ ル	無添加	78	34	7	1
	アスコルビン酸添加	132	85	61	62
	アスコルビン酸添加（冷凍）	-	81	82	89
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	84	67	77
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	96	93	89
	硫酸添加 (pH=1)	99	89	72	73
	硫酸鉄添加	93	83	42	16

表 8-3 保存性試験結果（残存率、%）

物質名	保存条件	1 時間後	1 日後	4 日後	7 日後
ステアリン酸メチル	無添加	83	73	36	25
	アスコルビン酸添加	135	98	92	97
	アスコルビン酸添加（冷凍）	-	88	89	91
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	93	93	101
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	102	98	90
	硫酸添加 (pH=1)	100	99	89	91
	硫酸銅添加	90	91	62	46
イコサン酸メチル	無添加	82	88	57	45
	アスコルビン酸添加	137	99	98	108
	アスコルビン酸添加（冷凍）	-	88	93	94
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	94	99	109
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	104	99	88
	硫酸添加 (pH=1)	101	101	95	99
	硫酸銅添加	90	90	69	52
ドコサン酸メチル	無添加	80	93	71	48
	アスコルビン酸添加	133	94	91	110
	アスコルビン酸添加（冷凍）	-	89	89	94
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	92	93	107
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	104	95	85
	硫酸添加 (pH=1)	99	102	90	98
	硫酸銅添加	92	91	70	54
テトラコ酸メチル	無添加	84	102	87	62
	アスコルビン酸添加	135	95	97	115
	アスコルビン酸添加（冷凍）	-	95	95	96
	アスコルビン酸・ヘキサン添加	-	91	97	108
	アスコルビン酸・ヘキサン添加⇒振とう抽出	-	100	96	79
	硫酸添加 (pH=1)	98	100	93	95
	硫酸銅添加	89	92	77	60

次に、試料採取時に現場で抽出することを想定して、試料瓶（1 L メジューム瓶：IWAKI 製（テフロン®ライナーパッキン付キャップ））に河川水 1 L、アスコルビン酸 1 g と標準物質 25 ng を添加し、十分混合した後、ヘキサン 100 mL を加えて 10 分間振とうし、保存性試験を実施した。一定時間経過後に、2 L 分液ロートに試料を移し、試料瓶はアセトン 50 mL で洗いこみ、振とう抽出を行ったところ、19 日経過後も 90% 以上残存していた。

表 9 保存性試験結果（残存率、%）

物質名	1 日	2 日	5 日	7 日	19 日
ドデカン酸メチル	91	101	91	91	107
デカン酸イソプロピル	103	100	100	98	85
オクタン酸イソペンチル	104	102	106	100	84
オクタン酸ペンチル	100	98	104	95	89
デカン酸プロピル	105	103	107	92	89
ウンデカン酸エチル	102	98	104	92	89
デカン酸メチル	105	100	100	98	85
ウンデカン酸メチル	101	87	93	97	81
テトラデカン酸メチル	95	99	94	95	107
パルミチン酸メチル	110	138	109	115	148
ステアリン酸メチル	123	185	137	148	185
イコサン酸メチル	113	111	108	98	97
ドコサン酸メチル	109	109	101	101	104
テトラコ酸メチル	110	112	101	103	94

*：パルミチン酸メチルとステアリン酸メチルが 100%を超過しているのはシリカカートリッジカラムの洗浄不足か 1 L メジューム瓶のキャップの部分が汚染されていた可能性が考えられる。

〔環境試料の分析〕

環境試料のクロマトグラムを図 9 に示す。生活排水の影響を受ける笹ヶ瀬川（笹ヶ瀬橋）と吉野川（鷺湯橋）からドデカン酸メチルが MDL をわずかに超過して検出された。

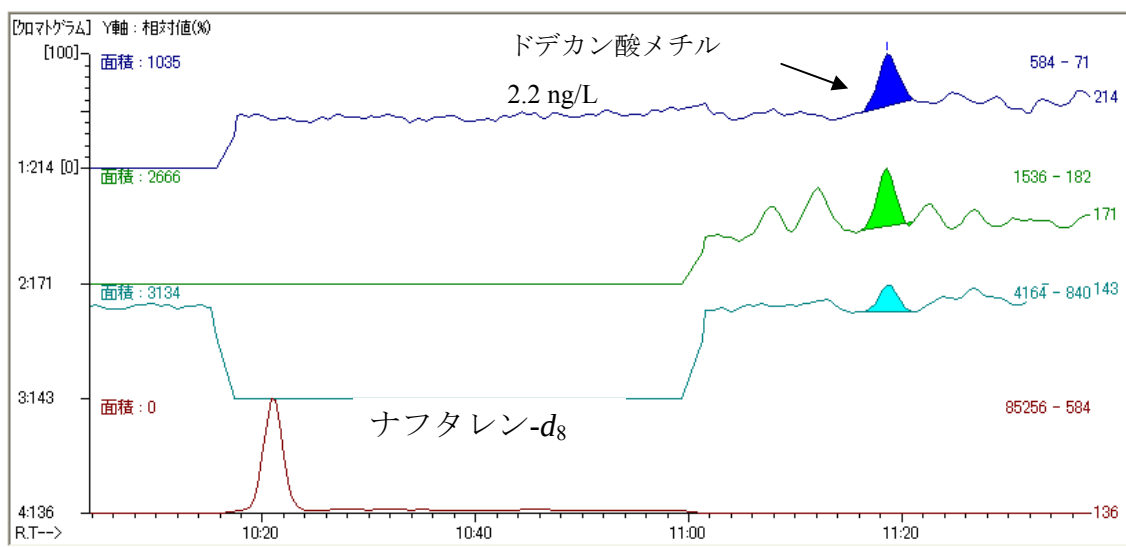


図 9-1 環境試料のクロマトグラム：笹ヶ瀬川（2 級河川下流部、笹ヶ瀬橋）

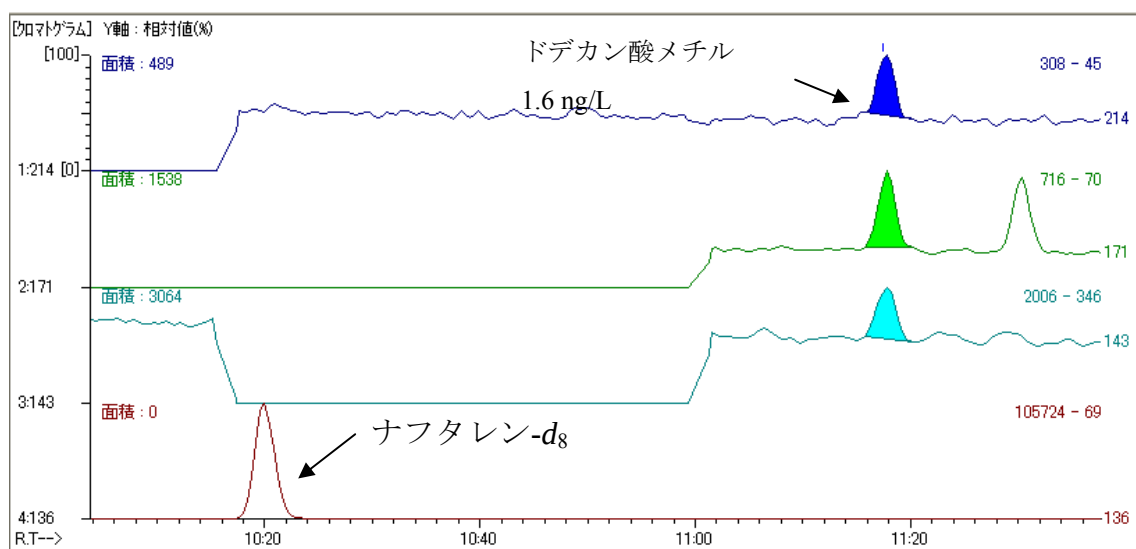


図 9-2 環境試料のクロマトグラム：吉野川（1 級河川支流、鷺湯橋）

〔マトリックス効果〕

ドデカン酸メチルはマトリックス効果が見られたため、その対策として PEG の添加を検討した。クロマトグラムを図 10 に、GC/MS の注入順の面積値の変動を図 11 に示す。河川抽出液に標準物質 5 ng を添加した試料は、標準物質 5 ng の面積値より約 1.6 倍程度大きくなった。標準物質に PEG200 を 0 μ g、4 μ g、10 μ g、20 μ g、50 μ g 添加し、面積値を比較したところ、PEG200 を 20 μ g~50 μ g 添加した場合に面積値がほぼ一定となった。なお、PEG 添加標準液の後に PEG 無添加標準液を測定すると面積値はほぼ同じであったことから、注入順番によってもマトリックス効果を低減できる可能性がある。

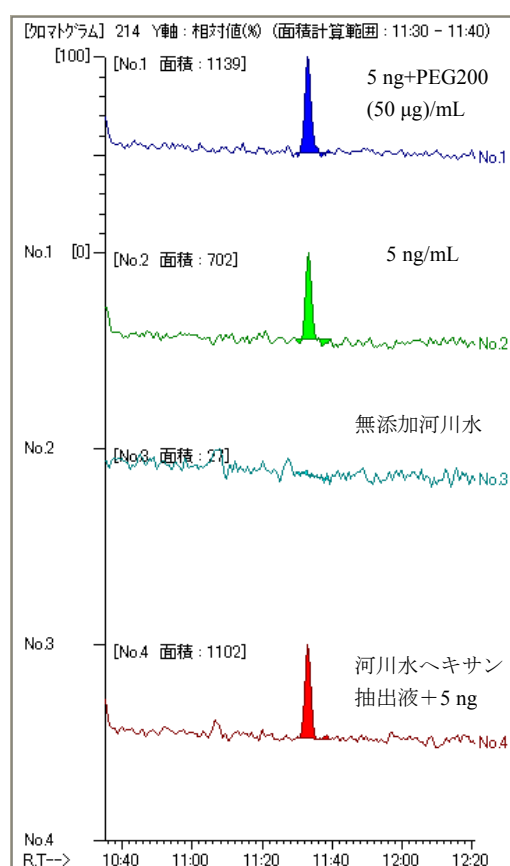


図 10 ドデカン酸メチルのマトリックス効果

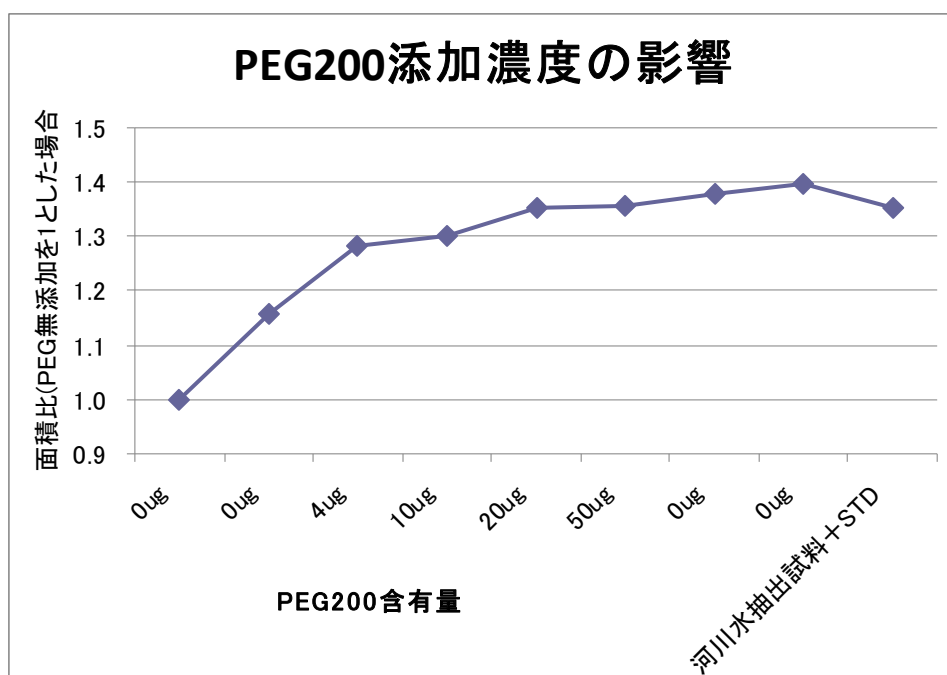


図 11 PEG 添加濃度の違いによる面積値の変動

〔抽出方法〕

精製水 1 L に標準物質 40 ng を添加し、アセトン 50 mL とアスコルビン酸 1 g の添加の有無の条件での、ヘキサン抽出法とジクロロメタン抽出法の抽出率を表 10 に示す。アセトンとアスコルビン酸を添加し、ヘキサン抽出した場合が最も安定した回収率が得られた。

表 10 液液抽出法の抽出率

物質名	ヘキサン抽出			ジクロロメタン抽出		
	アセトン添加		アセトン 無添加	アセトン添加		アセトン 無添加
	アスコルビン酸 添加	アスコルビン酸 無添加		アスコルビン酸 添加	アスコルビン酸 無添加	
トデカン酸メチル	99	101	100	98	90	86
デカン酸イソプロピル	92	86	88	84	68	69
オクタン酸イソペンチル	90	92	86	80	66	68
オクタン酸ペンチル	99	96	88	92	82	69
デカン酸プロピル	94	89	88	88	68	70
ウンデカン酸エチル	92	87	89	86	70	73
デカン酸メチル	92	88	89	86	71	72
ウンデカン酸メチル	92	86	85	89	71	72
テトラデカン酸メチル	94	83	91	94	75	86
パルミチン酸メチル	99	90	94	98	88	94
ステアリン酸メチル	97	88	92	105	92	99
イコサン酸メチル	97	91	96	98	95	96
ドコサン酸メチル	99	97	96	104	102	102
テトラコ酸メチル	100	99	96	103	101	102

精製水 0.5 L にアスコルビン酸 0.5 g と標準物質 50 ng を添加し、ディスク型固相抽出法での抽出率を表 11 に示す。ガラス容器への吸着が見られることから、採取した試料は、全量を抽出する必要があると考えられた。

表 11 ディスク型固相抽出法の抽出率

物質名	SDB-XC			SDB-XD			C18FF		
	ヘキサ ン 溶出	ガラス 容器	ろ 液	ヘキサ ン 溶出	ガラス 容器	ろ 液	ヘキサ ン 溶出	ガラス 容器	ろ 液
トデカン酸メチル	77	8	0	77	7	0	55	6	0
デカン酸イソプロピル	56	17	0	60	18	0	48	20	0
オクタン酸イソヘンチル	60	23	0	72	14	0	55	19	0
オクタン酸アミル	60	12	0	71	14	0	51	16	0
デカン酸プロピル	60	21	0	70	17	0	53	19	0
ウンデカン酸エチル	57	18	0	63	16	0	50	20	0
デカン酸メチル	63	21	1	69	19	2	52	22	2
ウンデカン酸メチル	49	13	0	57	10	0	42	12	0
テトラデカン酸メチル	43	16	0	54	13	0	40	15	0
パルミチン酸メチル	68	47	1	112	19	1	55	9	3
ステアリン酸メチル	117	172	0	204	76	6	76	12	19
イコサン酸メチル	76	5	0	88	2	0	62	0	11
ドコサン酸メチル	70	3	0	83	1	0	55	1	6
テトラコ酸メチル	69	6	0	91	3	1	52	2	6

試料採取瓶を手で振とうした際の抽出率を表 12 に示す。ねじロガラス瓶に河川水 1 L と標準物質 50 ng 及びアスコルビン酸 1 g を添加し、十分振とうしたのち、ヘキサン 100 mL を加え、所定の時間だけ手で激しく振り混ぜヘキサン層を分取し、脱水・濃縮した。ドデカン酸メチルは 30 秒間、ヘキサンと試料水を激しく振とうすれば抽出率が 80%以上であった。同時分析物質のなかには 2 分間では 60%程度の抽出率しか得られない物質もあった。

表 12 手で振とうした時の抽出率

物質名	ヘキサン抽出(1 回目)			ヘキサン抽出(2 回目)		
	30 秒	1 分	2 分	30 秒	1 分	2 分
ドデカン酸メチル	83	88	84	2	0	1
デカン酸イソプロピル	97	92	92	1	0	0
オクタン酸イソペンチル	89	95	92	0	0	0
オクタン酸ペンチル	89	95	92	0	0	0
デカン酸プロピル	85	87	88	3	0	0
ウンデカン酸エチル	92	95	93	6	5	4
デカン酸メチル	97	92	92	1	0	0
ウンデカン酸メチル	85	87	88	3	0	0
テトラデカン酸メチル	75	79	79	4	4	3
パルミチン酸メチル	72	78	88	7	7	6
ステアリン酸メチル	67	80	87	17	16	16
イコサン酸メチル	71	74	84	12	15	8
ドコサン酸メチル	57	63	73	7	7	5
テトラコ酸メチル	47	55	64	8	7	4

〔クリーンアップ〕

市販シリカカートリッジカラム(SUPELCO LC-Si, 1 g)と自作 5%含水シリカゲル (1 g) の溶出パターンを表 13 に示す。市販カートリッジカラムにはメーカーやロットによってドデカン酸メチルやパルミチン酸メチルやステアリン酸メチルが含まれている場合があるのでアセトン洗浄等で除去できるか事前に確認する必要がある。

表 13 シリカゲルカラムの溶出パターン

物質名	LC-Si (1g)				5%含水シリカゲル(1g)			
	Fr1	Fr2	Fr3	Fr4	Fr1	Fr2	Fr3	Fr4
	ヘキサン 6 mL	アセトン/ ヘキサン (5:95) 5 mL	アセトン/ ヘキサン (1:9) 5 mL	アセトン/ ヘキサン (2:8) 5 mL	ヘキサン 6 mL	アセトン/ ヘキサン (2:98) 5 mL	アセトン/ ヘキサン (5:95) 5 mL	アセトン/ ヘキサン (1:9) 5 mL
ドデカン酸メチル	0	0	98	0	0	0	84	16
デカン酸イソプロピル	0	0	98	0	0	0	90	16
オクタン酸 イソペンチル	0	0	87	0	0	0	93	16
オクタン酸ペンチル	0	0	105	0	0	0	96	16
デカン酸プロピル	0	0	79	0	0	0	86	15
ウンデカン酸エチル	0	0	103	0	0	0	90	15
デカン酸メチル	0	0	100	0	0	0	86	12
ウンデカン酸メチル	0	0	114	0	0	0	91	12
テトラデカン酸メチル	0	0	107	0	0	0	88	10
パルミチン酸メチル	0	0	101	0	0	0	86	9
ステアリン酸メチル	0	0	96	0	0	0	93	14
イコサン酸メチル	0	0	80	0	0	0	77	11
ドコサン酸メチル	0	0	81	0	0	0	90	9
テトラコ酸メチル	0	0	113	0	0	0	87	9

Supelclean ENVI-Carb (250 mg/6 mL) の溶出パターンを表 14 に示す。ステアリン酸メチルは、ENVI-Carb をアセトンで十分洗浄しても操作ブランクが検出されなかった。イコサン酸メチルより炭素数が多い物質は、トルエンを流さないと溶出しなかった。シリカゲルクリーンアップを実施しても着色があり、測定に支障がある場合には、表 14 のドデカン酸メチルからパルミチン酸メチルまでの 10 物質は、ENVI-Carb とシリカカートリッジカラムを連結して使用し、試料負荷、ヘキサン洗浄を行った後、ENVI-Carb は取り外し、シリカカートリッジカラムをアセトン/ヘキサン(1:9) 5 mL で溶出すれば着色成分は除去可能である。

表 14 ENVI-Carb の溶出パターン

物質名	Envicarb (0.25 g)		
	Fr1	Fr2	Fr3
	ヘキサン 5 mL	アセトン 5 mL	トルエン 5 mL
ドデカン酸メチル	74	0	0
デカン酸イソプロピル	73	0	0
オクタン酸イソペンチル	63	0	0
オクタン酸ペンチル	73	0	0
デカン酸プロピル	71	0	0
ウンデカン酸エチル	69	0	0
デカン酸メチル	72	0	0
ウンデカン酸メチル	64	0	0
テトラデカン酸メチル	69	0	0
パルミチン酸メチル	96	2	2
ステアリン酸メチル	229	29	68
イコサン酸メチル	27	19	26
ドコサン酸メチル	0	0	68
テトラコ酸メチル	0	0	69

参 考 資 料

【同時分析可能な物質の検討結果】

【モニターイオン】

ドデカン酸メチルと同時分析を検討した物質群のモニターイオンを表 15 に示す。オクタン酸イソペンチルとオクタン酸ペンチルの確認イオンの m/z 127 にはカートリッジカラム由来の妨害ピークが多く、モニターイオンを再検討する必要がある。なお、自家調製した 5%含水シリカゲルの場合は、妨害ピークはほとんど検出されない。

表 15 モニターイオン

	保持時間	定量イオン(Q)	参照イオン(I)
Naphthalene- d_8	0:10:19	136	-
Acenaphthene- d_{10}	0:16:35	164	-
Phenanthrene- d_{10}	0:25:53	188	-
Fluoranthene- d_{10}	0:32:27	212	-
デカン酸メチル	0:08:22	143	74
デカン酸イソプロピル	0:08:49	173	155
オクタン酸イソペンチル	0:09:12	145	127
ウンデカン酸メチル	0:09:44	157	143
オクタン酸ペンチル	0:09:56	145	127
デカン酸プロピル	0:10:06	173	155
ウンデカン酸エチル	0:10:21	214	101
ドデカン酸メチル	0:11:17	214	171
テトラデカン酸メチル	0:14:45	242	199
パルミチン酸メチル	0:18:22	270	227
ステアリン酸メチル	0:21:52	298	143
イコサン酸メチル	0:25:11	326	283
ドコサン酸メチル	0:28:18	354	143
テトラコ酸メチル	0:31:13	382	143

[標準物質のマスペクトル]

標準物質のマスペクトルを図 12 に示す。

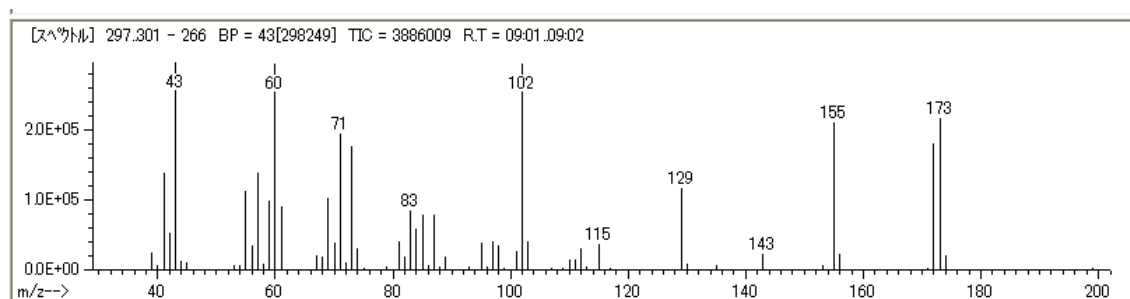


図 12-1 デカン酸イソプロピルのマスペクトル

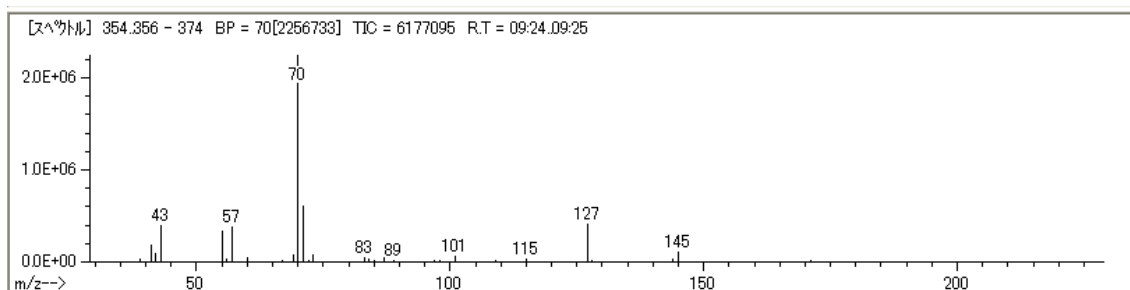


図 12-2 オクタン酸イソペンチルのマスペクトル

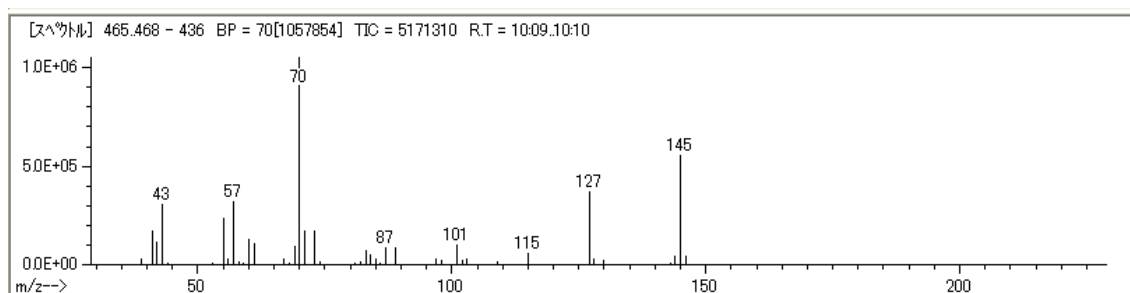


図 12-3 オクタン酸ペンチルのマスペクトル

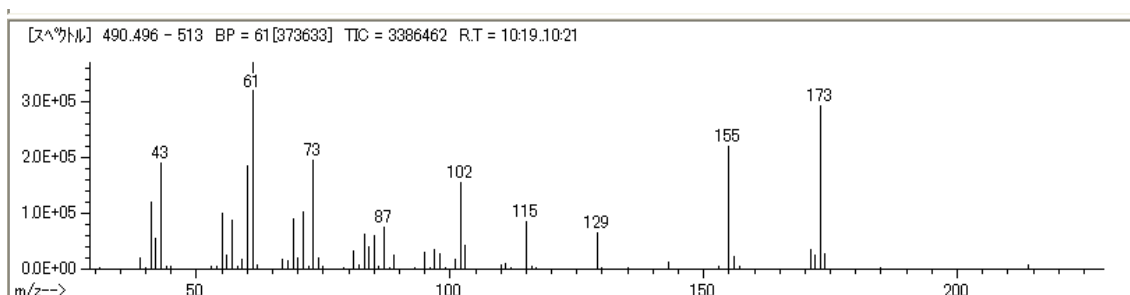


図 12-4 デカン酸プロピルのマスペクトル

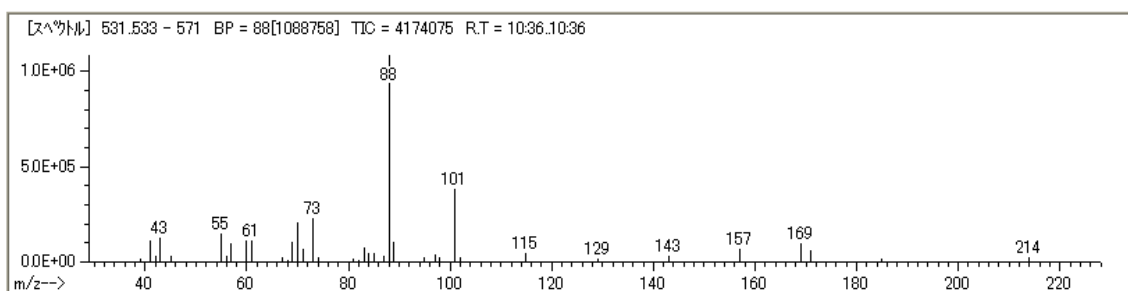


図 12-5 ウンデカン酸エチルのマススペクトル

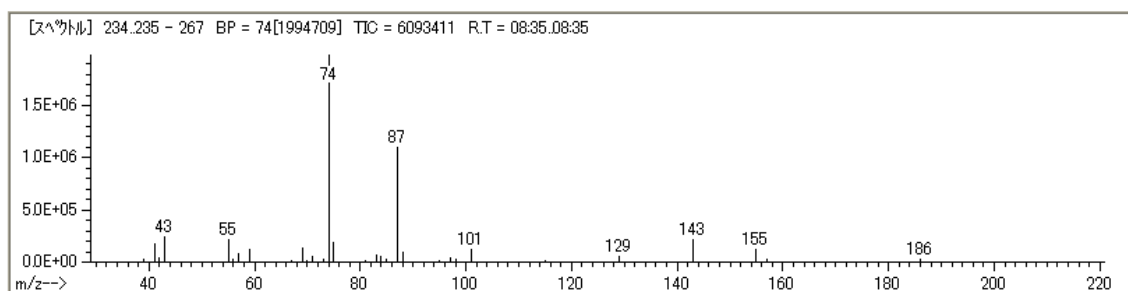


図 12-6 デカン酸メチルのマススペクトル

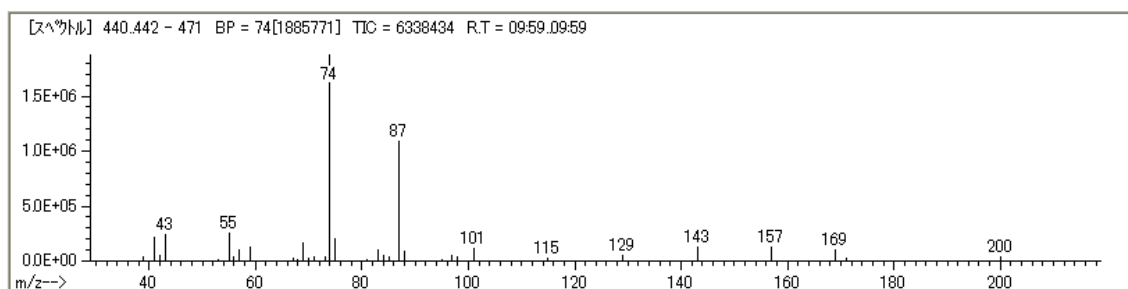


図 12-7 ウンデカン酸メチルのマススペクトル

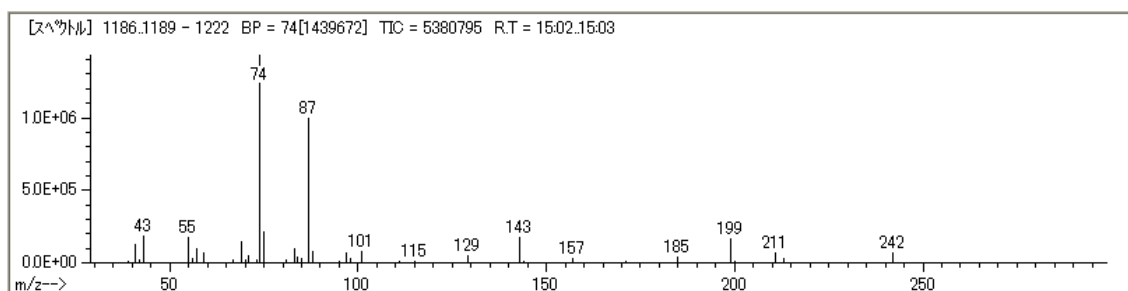


図 12-8 テトラデカン酸メチルのマススペクトル

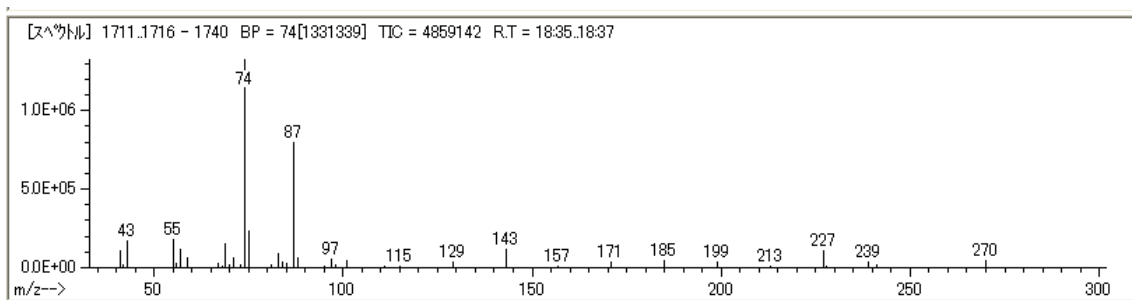


図 12-9 パルミチン酸メチルのマススペクトル

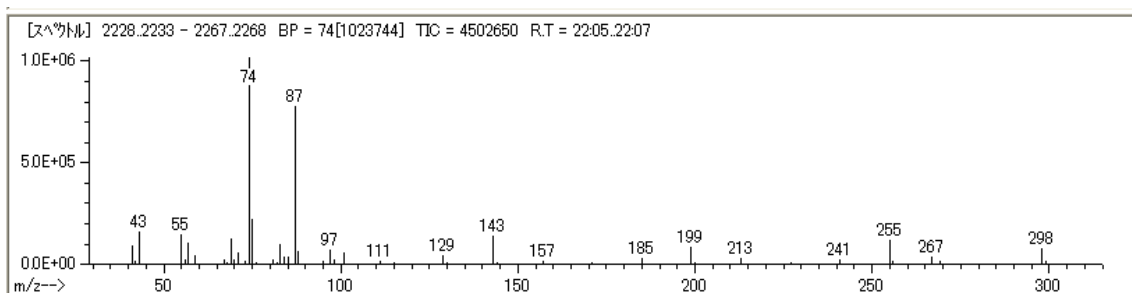


図 12-10 ステアリン酸メチルのマススペクトル

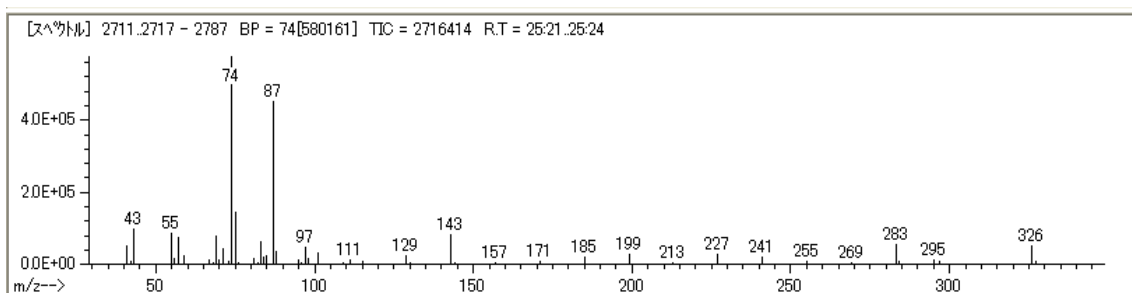


図 12-11 イコサン酸メチルのマススペクトル

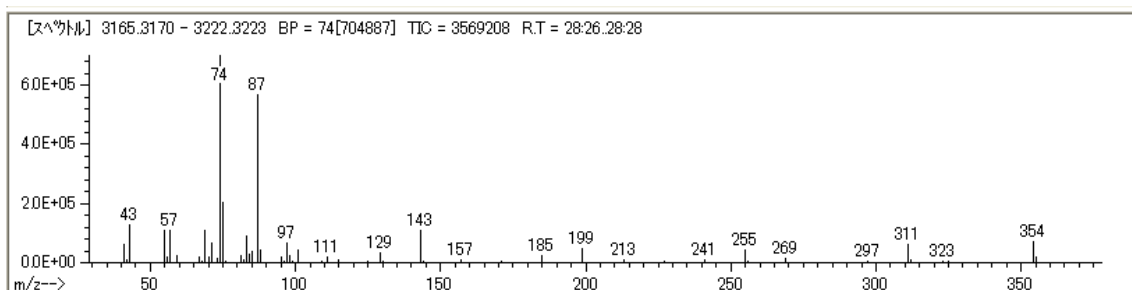


図 12-12 ドコサン酸メチルのマススペクトル

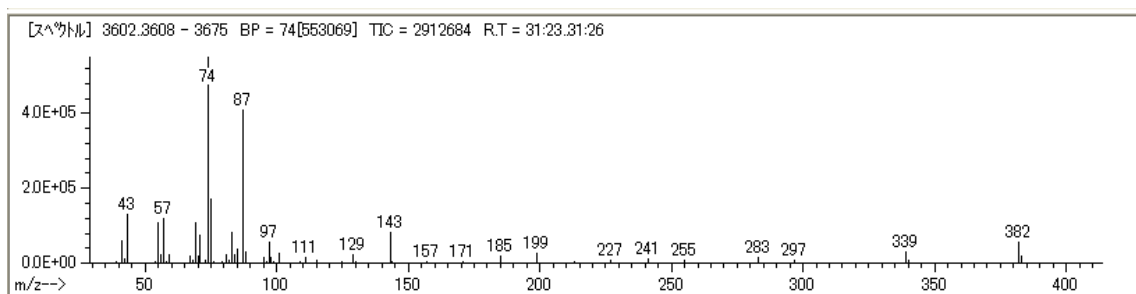


図 12-13 テトラコ酸メチルのマススペクトル

〔標準物質のクロマトグラム〕

標準物質のクロマトグラムを図13に示す。

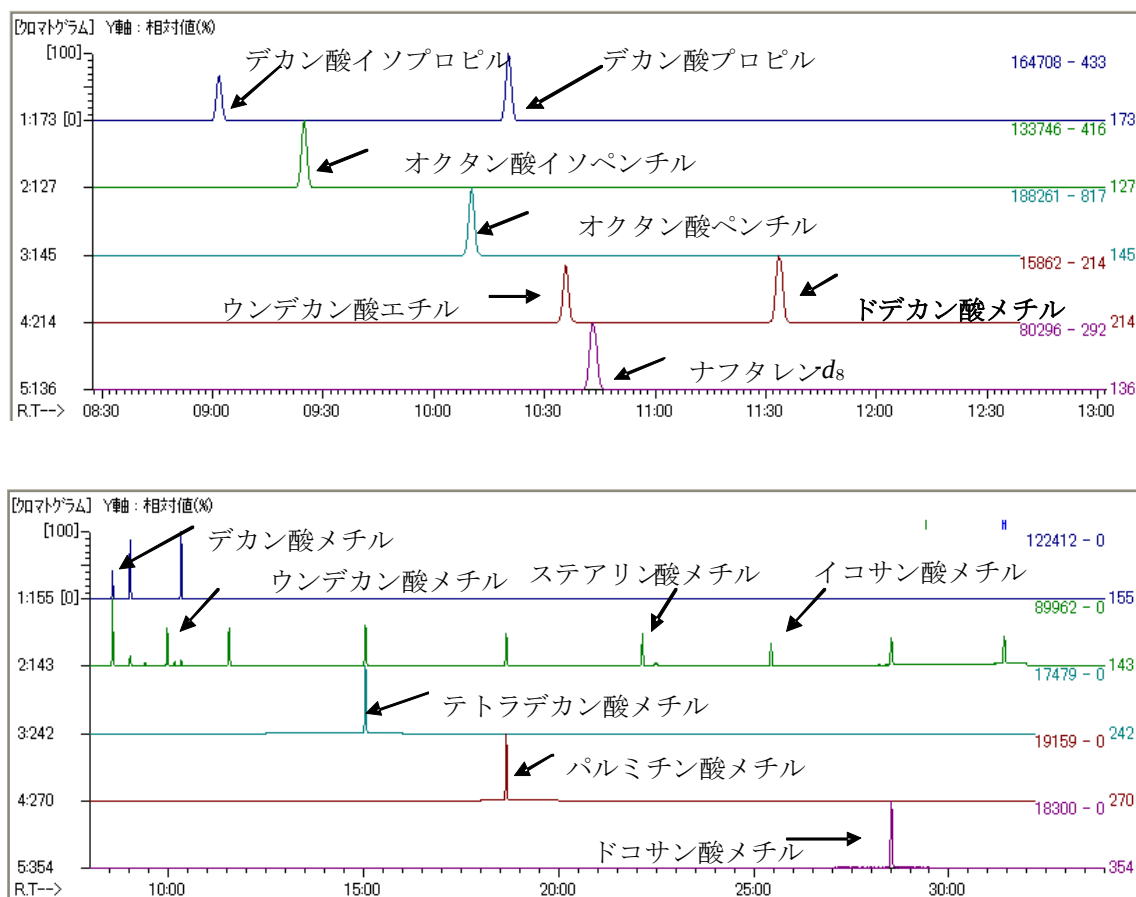


図 13 標準物質のクロマトグラム

〔検量線〕

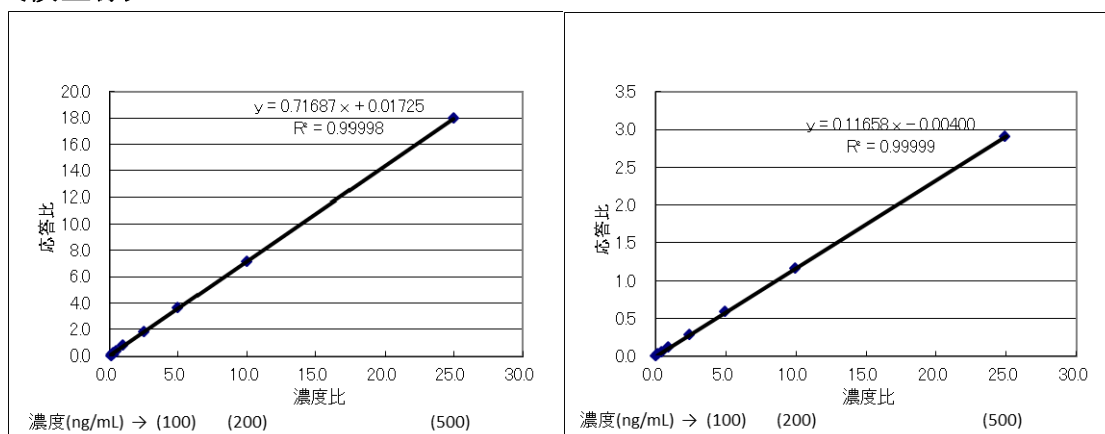


図 14-1 検量線：デカン酸メチル 図 14-2 検量線：デカン酸イソプロピル

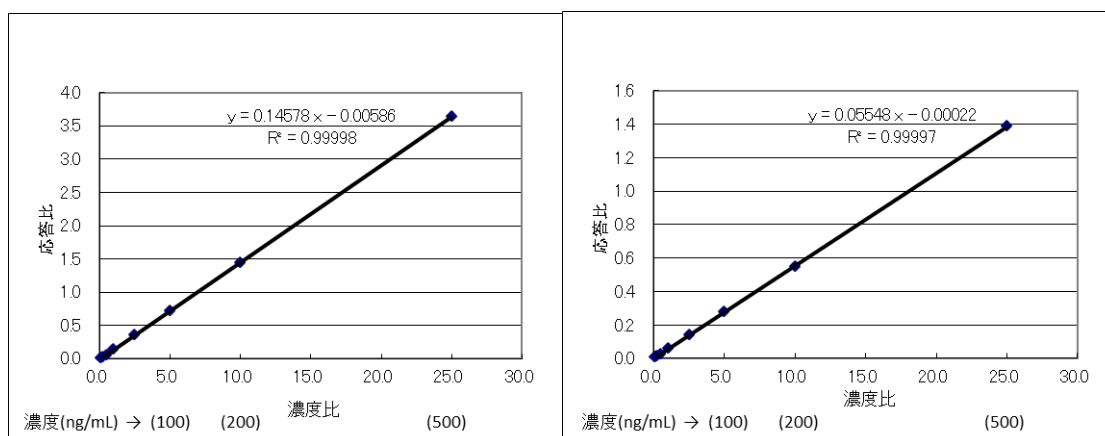


図 14-3 検量線：オクタン酸イソペンチル 図 14-4 検量線：ウンデカン酸メチル

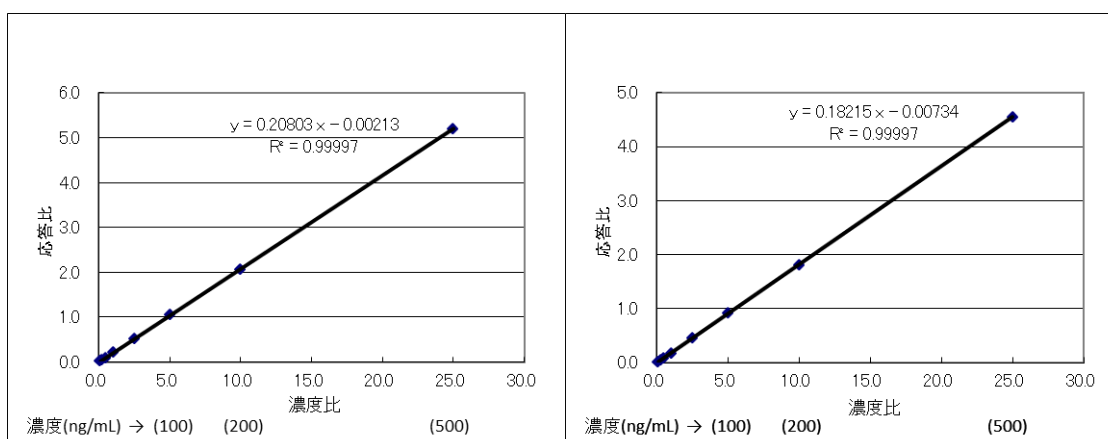


図 14-5 検量線：オクタン酸ペンチル 図 14-6 検量線：デカン酸プロピル

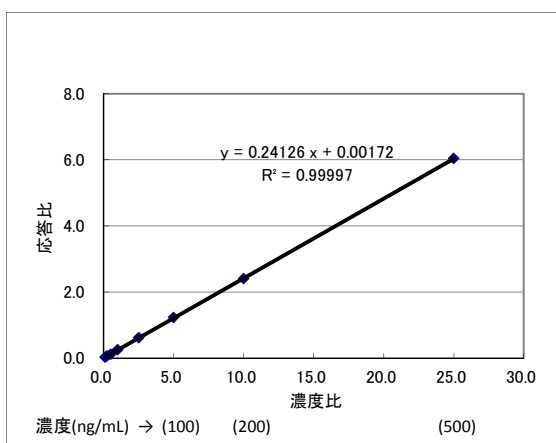


図 14-7 検量線：ウンデカン酸エチル

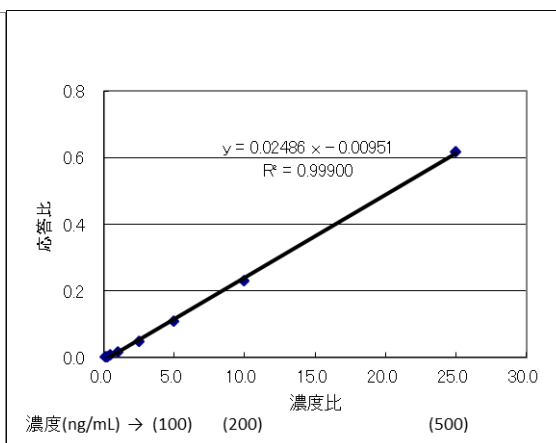


図 14-8 検量線：テトラデカン酸メチル

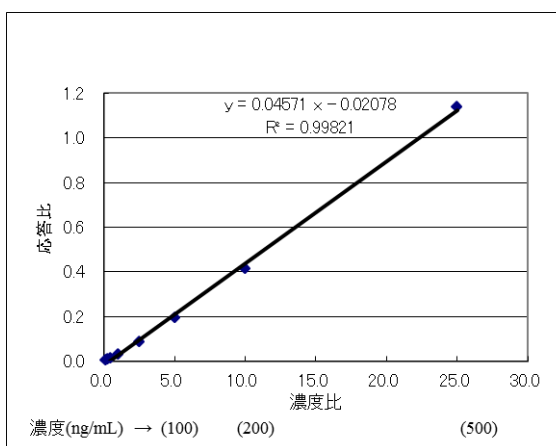


図 14-9 検量線：パルミチン酸メチル

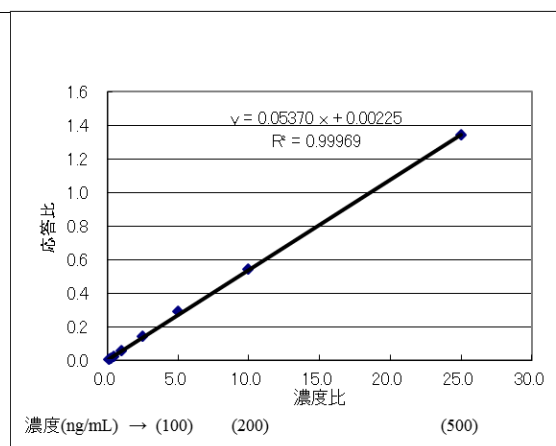


図 14-10 検量線：ステアリン酸メチル

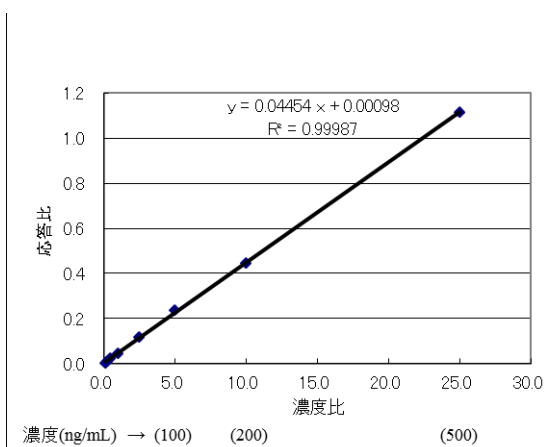


図 14-11 検量線：イコサン酸メチル

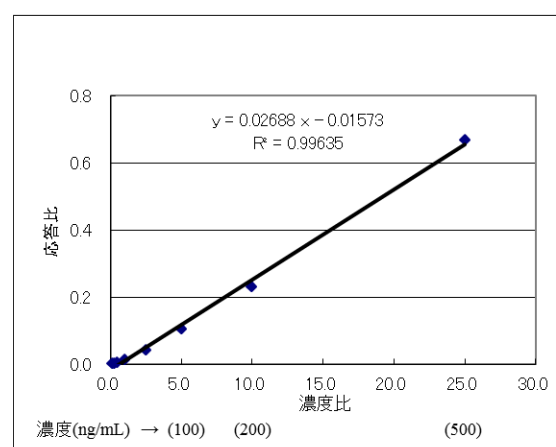


図 14-12 検量線：ドコサン酸メチル

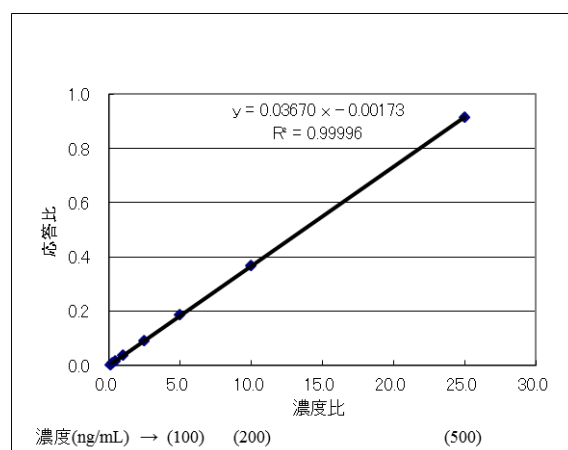


図 14-13 検量線：テトラコ酸メチル

〔操作ブランク〕

操作ブランクのクロマトグラムを図 15 に示す。操作ブランクが検出されたのは、テトラデカン酸メチルとパルミチン酸メチル、ステアリン酸メチルであった。テトラデカン酸メチルは 5%含水シリカゲルの使用により操作ブランクを低減することができるが、パルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの操作ブランクはクリーンアップ工程以外からの検出が疑われるが、原因の特定には至っていない。特に、ステアリン酸メチルは、操作ブランクを一定にコントロールすることが比較的困難であり、更なる検討が必要と考えられる。

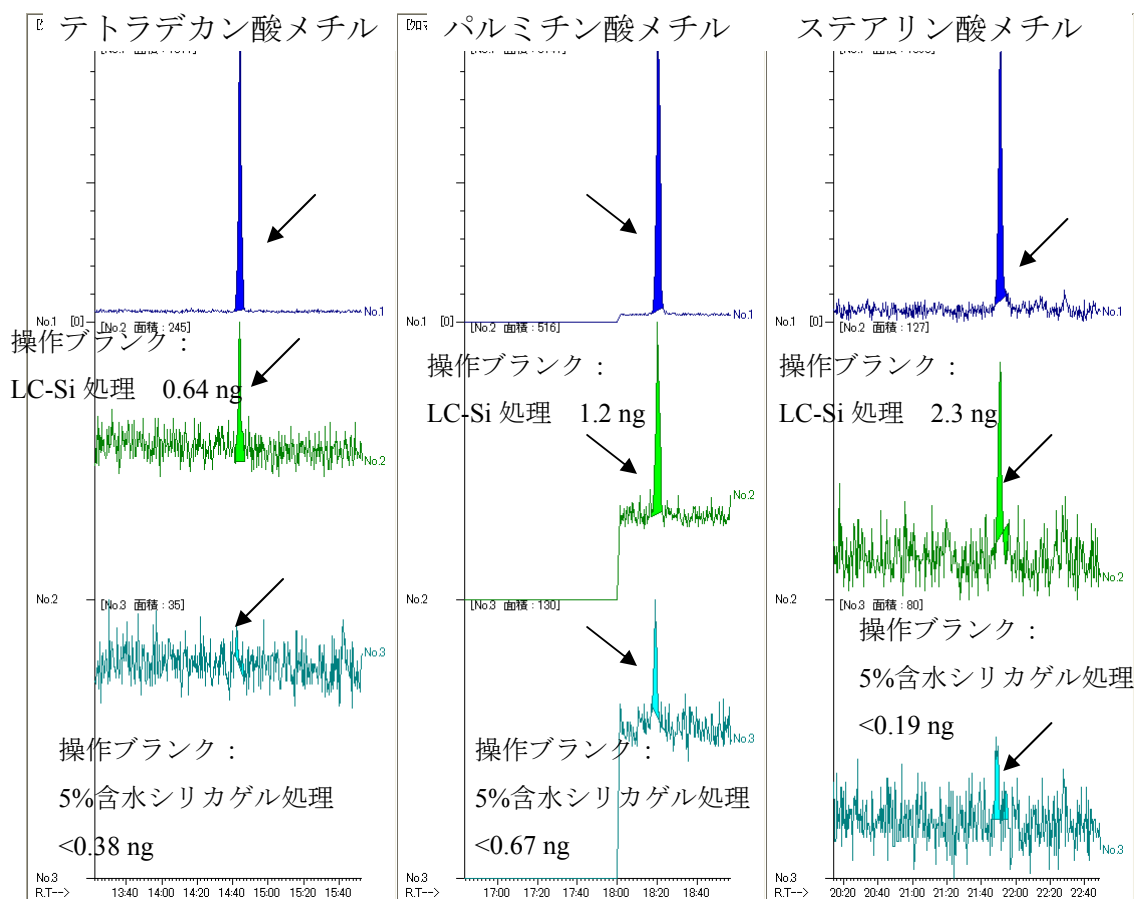


図 15 操作ブランクのクロマトグラム
(テトラデカン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル)

〔IDL、MDL 及び MQL〕

IDL、MDL 及び MQL の算出結果を表 16、表 17 に示す。

表 16-1 IDL の算出結果

物質名	デカン酸 メチル	デカン酸 イソプロ ピル	オクタン 酸イソペ ンチル	ウンデカ ン酸メチ ル	オクタン 酸ペンチ ル	デカン酸 プロピル	ウンデカ ン酸エチ ル
試料量(L)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
注入液濃度 (ng/mL)	2.00	2.00	2.00	5.00	2.00	2.00	2.00
装置注入量(μL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
結果 1 (ng/mL)	1.74	2.16	2.06	5.14	2.17	2.03	1.96
結果 2 (ng/mL)	1.77	2.38	2.02	5.00	2.24	2.08	2.00
結果 3 (ng/mL)	1.79	2.21	2.15	5.01	2.15	2.20	2.05
結果 4 (ng/mL)	1.76	2.36	2.07	5.01	2.13	2.03	2.06
結果 5 (ng/mL)	1.81	2.22	2.06	5.06	2.09	2.05	2.02
結果 6 (ng/mL)	1.71	2.35	2.03	5.03	2.14	2.17	2.01
結果 7 (ng/mL)	1.76	2.32	2.04	5.18	2.13	2.15	1.94
平均値 (ng/mL)	1.763	2.286	2.060	5.061	2.150	2.100	2.004
標準偏差 (ng/mL)	0.0341	0.0885	0.0427	0.0717	0.0451	0.0731	0.0426
IDL(ng/mL) *	0.13	0.34	0.17	0.28	0.18	0.28	0.17
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.13	0.34	0.17	0.28	0.18	0.28	0.17
S/N 比	77	21	46	17	30	31	23
CV(%)	1.9	3.9	2.1	1.4	2.1	3.5	2.1

*: $IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

表 16-2 IDL の算出結果

物質名	テトラデカ ン酸メチル	パルミチン 酸メチル	ステアリン 酸メチル	イコサン酸 メチル	ドコサン酸 メチル	テトラコ酸メ チル
試料量(L)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
注入液濃度 (ng/mL)	5.00	5.00	2.00	5.00	5.00	2.00
装置注入量(μL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
結果 1 (ng/mL)	5.09	4.91	2.19	5.11	4.91	2.04
結果 2 (ng/mL)	4.90	4.73	2.16	5.17	5.02	2.22
結果 3 (ng/mL)	5.05	5.09	2.06	5.17	5.18	1.91
結果 4 (ng/mL)	5.08	5.09	2.16	5.08	5.23	2.10
結果 5 (ng/mL)	5.07	4.90	2.13	5.16	5.27	2.15
結果 6 (ng/mL)	5.06	5.19	2.15	4.95	5.33	2.27
結果 7 (ng/mL)	5.23	5.19	2.08	5.08	5.24	2.10
平均値 (ng/mL)	5.069	5.012	2.131	5.102	5.168	2.112
標準偏差 (ng/mL)	0.0972	0.1717	0.0480	0.0792	0.1493	0.1164
IDL(ng/mL) *	0.38	0.67	0.19	0.31	0.58	0.45
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.38	0.67	0.19	0.31	0.58	0.45
S/N 比	15	19	49	14	17	18
CV(%)	1.9	3.4	2.3	1.6	2.9	5.5

*: IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

表 17-1 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	デカン酸 メチル	デカン酸 イソプロ ピル	オクタン 酸イソペ ンチル ^{*5}	ウンデカ ン酸メチ ル	オクタン 酸ペンチ ル	デカン酸 プロピル	ウンデカ ン酸エチ ル
試料	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水
試料量 (L)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
標準添加量 (ng)	1.00	2.00	1.00	2.00	1.00	2.00	2.00
試料換算濃度 (ng/L)	1.00	2.00	1.00	2.00	1.00	2.00	2.00
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
注入液濃度 (ng/mL)	1.00	2.00	1.00	2.00	1.00	2.00	2.00
装置注入量 (μL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
操作ブランク平均 (ng/L) ^{*1}	<0.13	<0.34	<0.17	<0.28	<0.18	<0.28	<0.17
無添加平均 (ng/L) ^{*2}	<0.13	<0.34	<0.17	<0.28	<0.18	<0.28	<0.17
結果 1 (ng/L)	0.950	1.73	0.865	1.18	0.824	1.50	1.84
結果 2 (ng/L)	0.698	1.95	1.00	1.22	0.692	1.36	1.82
結果 3 (ng/L)	0.954	1.87	0.805	1.26	0.757	1.49	2.02
結果 4 (ng/L)	1.03	1.92	0.782	1.38	0.838	1.66	1.87
結果 5 (ng/L)	0.988	1.87	0.806	1.33	0.699	1.38	1.74
結果 6 (ng/L)	1.03	1.63	0.838	1.42	0.751	1.49	1.81
結果 7 (ng/L)	1.00	1.83	0.849	1.60	0.852	1.53	1.98
平均値 (ng/L)	0.9496	1.828	0.8500	1.340	0.7731	1.487	1.870
標準偏差 (ng/L)	0.115	0.111	0.0739	0.142	0.0658	0.0986	0.0992
MDL (ng/L) ^{*3}	0.45	0.43	0.29	0.55	0.26	0.38	0.39
MQL (ng/L) ^{*4}	1.2	1.11	0.74	1.4	0.66	0.99	0.99
CV(%)	12.2	6.1	8.7	10.6	8.5	6.6	5.3
S/N 比	20	16	8.5	5.2	9.1	22	13

表 17-2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	テトラデ カン酸メ チル ^{*5}	パルミチ ン酸メチ ル ^{*5}	ステアリ ン酸メチ ル	イコサン 酸メチル	ドコサン 酸メチル	テトラコ 酸メチル
試料	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水
試料量 (L)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
標準添加量 (ng)	5.00	5.00	1.00	5.00	5.00	2.00
試料換算濃度 (ng/L)	5.00	5.00	1.00	5.00	5.00	2.00
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
注入液濃度 (ng/mL)	5.00	5.00	1.00	5.00	5.00	2.00
装置注入量 (μL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
操作ブランク平均 (ng/L) ^{*1}	1.22	1.44	0.37	<0.31	<0.58	<0.45
無添加平均 (ng/L) ^{*2}	1.12	1.26	0.39	<0.31	<0.58	<0.45
結果 1 (ng/L)	4.50	5.52	1.19	3.72	3.41	1.89
結果 2 (ng/L)	5.08	6.92	0.91	3.12	2.60	1.28
結果 3 (ng/L)	4.43	5.67	0.96	3.65	2.69	1.58
結果 4 (ng/L)	4.45	5.88	1.19	3.70	3.97	2.13
結果 5 (ng/L)	4.93	5.84	0.95	3.66	3.17	1.67
結果 6 (ng/L)	4.09	5.43	1.12	3.93	3.17	1.81
結果 7 (ng/L)	4.67	5.85	1.06	3.74	3.49	1.74
平均値 (ng/L)	4.591	5.872	1.055	3.646	3.214	1.731
標準偏差 (ng/L)	0.333	0.493	0.117	0.250	0.474	0.264
MDL (ng/L) ^{*3}	1.3	1.9	0.46	1.0	1.8	1.0
MQL (ng/L) ^{*4}	3.3	4.9	1.2	2.5	4.7	2.6
CV(%)	7.3	8.4	11.1	6.9	14.7	15.2
S/N 比	25	38	6.5	11	27	54

*1：精製水 1 L を同様の操作を行い測定した値の平均値(n=2)

*2：MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値(n=2)

*3：MDL=t(n-1,0.05)×σ_{n-1}×2

*4：MQL=σ_{n-1}×10

*5：LC-Si 処理によりモニターイオンに妨害ピークがあったため、LC-Si 処理をしなかった値である。

〔環境試料の分析〕

環境試料のクロマトグラムを図16に示す。テトラデカン酸メチルは倉敷川（下灘橋）から検出され、パルミチン酸メチルとステアリン酸メチルは笹ヶ瀬川（比丘尼橋）と倉敷川（下灘橋）から検出された。

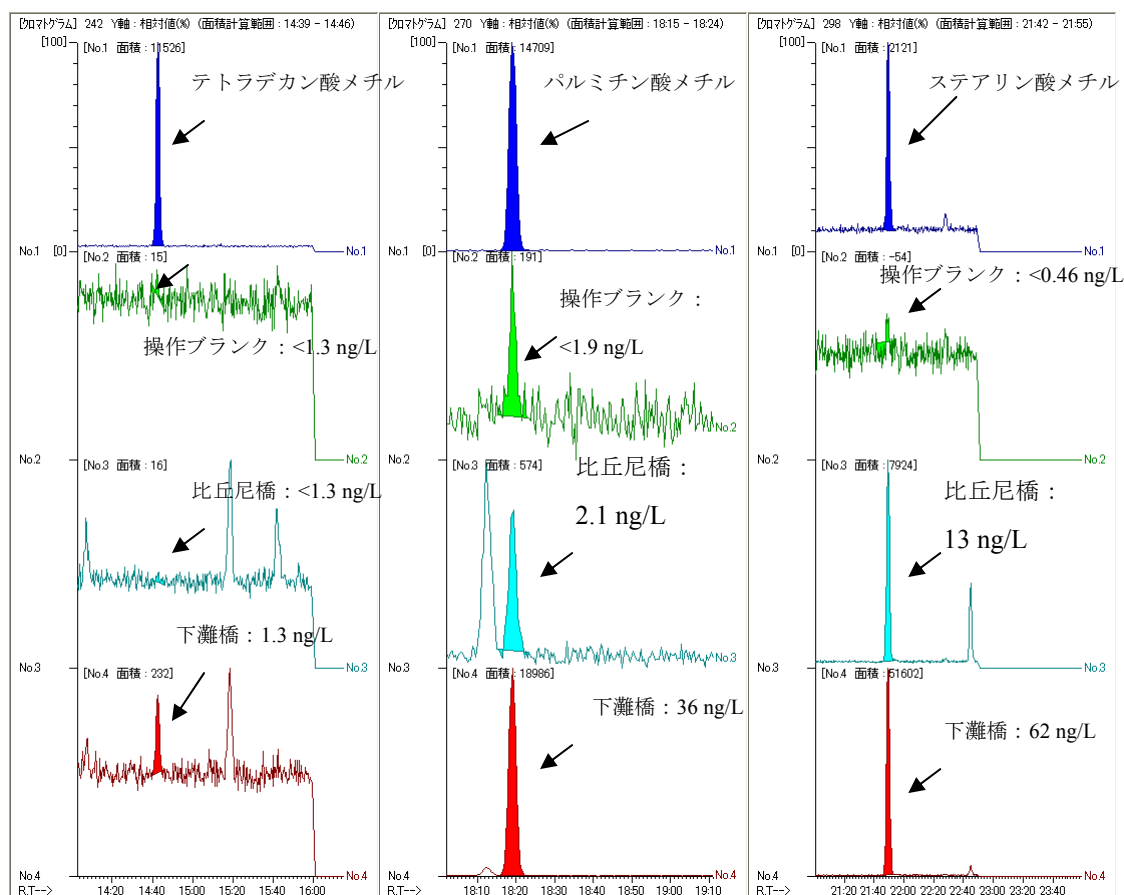


図16 環境試料のクロマトグラム

【評価】

本法は水質中のドデカン酸メチルの分析に適用でき、2.00 ～ 500 ng/mL の濃度範囲で直線性 ($r^2 > 0.9994$) が確認され、MDL は 1.1 ng/L、MQL は 2.9 ng /L であった。河川水及び海水を用いた添加回収試験の回収率は、88 ～ 104%であった。

本法で環境試料を分析したところ、河川水から最大で 2.2 ng/L 検出された。

また、この分析法は対象物質を含む 14 種類の飽和カルボン酸エステルを同時分析することが可能である。

【参考文献】

- 1) シグマアルドリッチジャパン：脂肪酸/FAMES アプリケーションガイド
http://www.sigma-aldrich.co.jp/up_catalog/SAJ1357.pdf

【担当者連絡先】

所属先名称：岡山県環境保健センター

所属先住所：〒701-0298 岡山市南区内尾 739-1

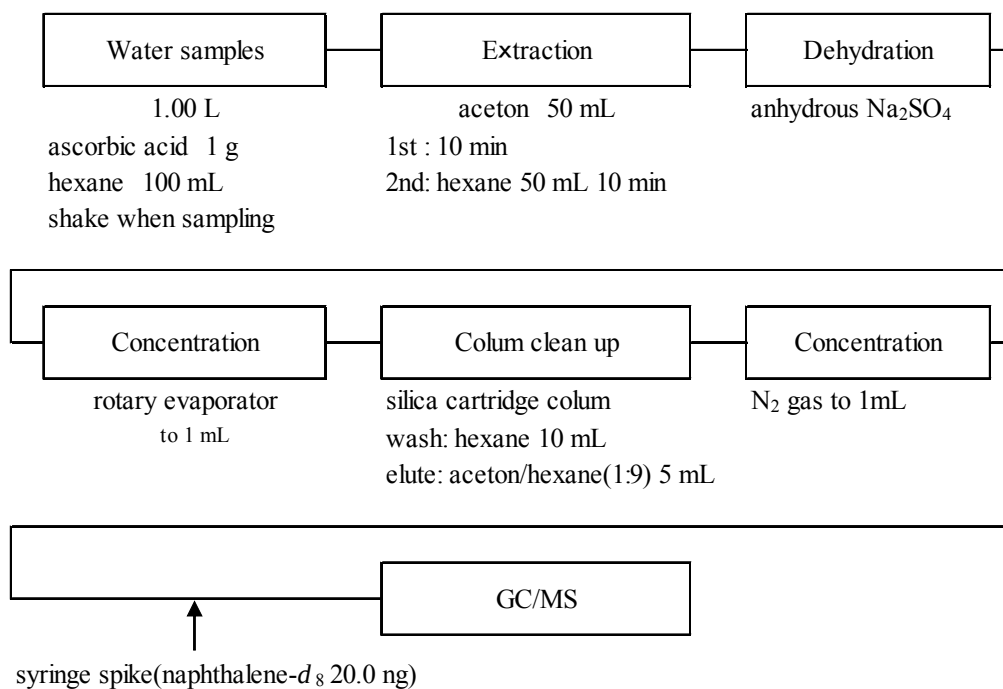
TEL：086-298-2681 FAX：086-298-2088

担当者名：吉岡敏行

E-mail：toshiyuki_yoshioka@pref.okayama.lg.jp

Methyl dodecanoate

An analytical method is developed for the determination of methyl dodecanoate in water by gas-chromatography mass spectrometry (GC/MS). One liter of water sample is collected in the glass bottle added with 1 g of ascorbic acid and 100 mL of hexane, and shaken immediately at the time of sampling. Water sample is took to the laboratory and transferred to a separatory funnel. The glass bottle is washed with 50 mL of acetone, added to the water sample, and extracted with hexane. After separating hexane from the water sample, the water sample is extracted with 50 mL of hexane again. The extract is dehydrated with anhydrous sodium sulfate, and concentrated to about 1mL using a rotary evaporator. The extract is applied to silica cartridge column, and washed with 5 mL of hexane and eluted with 5 mL of acetone/hexane (10:90). The eluate is concentrated to 1 mL under gentle stream of ultra-pure grade nitrogen gas, and added 20 ng of naphthalene- d_8 as a syringe spike (internal standard). The analyte is determined by GC/MS-SIM. The instrument detection limit (IDL) of methyl dodecanoate is 0.35 ng/L. The method detection limit (MDL) of methyl dodecanoate is 1.1 ng/L. The method quantification (MQL) of methyl dodecanoate is 2.9 ng/L. The average of recoveries ($n = 6$) from 25 ng added river water was 104%. The average of recoveries ($n = 6$) from 25 ng added sea water was 88%. Using this method, methyl dodecanoate was detected in river water in Okayama prefecture.



物質名	分析法フローチャート	備 考
メチル=ドデカノアート 別名：ドデカン酸メチル	【水質】 <pre> graph LR A["水質試料 1 L アスコルビン酸 1 g ヘキサン 100 mL 試料採取時に振とう"] --> B["振とう抽出 アセトン 50 mL で容器の洗いこみ 1回目：10分 2回目：ヘキサン 50 mL 10分"] B --> C["脱水 無水硫酸 Na"] C --> D["濃縮 ロータリーエバポレータ 1 mL まで"] D --> E["カラムクリーニングアップ シリカカートリッジカラム 洗浄：ヘキサン 10 mL 溶出：アセトン/ヘキサン(1:9) 5 mL"] E --> F["濃縮 窒素気流下 1 mL まで"] F --> G["GC/MS"] H["シリンジ スパイク (ナフタレン-d8 20.0 ng)"] --> G </pre>	分析原理： GC/MS-SIM-EI 検出下限値： 【水質】 (ng/L) 1.1 分析条件： 機器 GC：Agilent 7890 MS：JEOL JMS-Q1000GC MK II カラム HP-INNOWAX 30 m × 0.25 mm、 0.25 μm