

(R)-4-イソプロペニル-1-メチルシクロヘキサ-1-エン

(R)-4-Isopropenyl-1-methylcyclohexa-1-ene

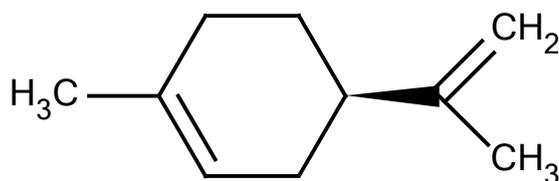
別名：(R)-4-イソプロペニル-1-メチルシクロヘキセン、*d*-リモネン、

(+)-リモネン、(+)- α -リモネン、(+)-ジペンテン

(R)-4-Isopropenyl-1-methylcyclohexene, *d*-Limonene,

(+)-Limonene, (+)-alpha-Limonene, (+)-Dipentene

【対象物質の構造】



d-リモネン

CAS 番号：5989-27-5

分子式：C₁₀H₁₆

同時分析：(S)-4-イソプロペニル-1-メチルシクロヘキサ-1-エン

(S)-4-Isopropenyl-1-methylcyclohexa-1-ene

別名：*l*-リモネン

l-Limonene

【物理化学的性状】

項目	値	測定条件	出典
分子量	136.23		
モライトビック質量	136.1252005		
沸点	178°C	-	1)
融点	-74°C	-	1)
水溶解度	1.38×10 ⁴ µg/L	25°C	2)
蒸気圧	1.979 mmHg (2.63 hPa)	25°C	3)
log P _{ow}	4.57	-	2)
比重又は密度	0.8411 g/cm ³	20°C	4)
ヘンリー一定数	0.026 atm·m ³ /mol	25°C	4)

項目	値	測定条件	出典
引火点	48°C	closed cup	4)
発火点	237°C	-	4)
燃焼範囲	0.7 - 6.1 vol%	-	5)

【毒性、用途等】

〔有害性情報〕

急性毒性 ラット（経口）LD₅₀：4.4 g/kg（雄）、5.1 g/kg（雌）⁶⁾

ウサギ（経皮）LD₅₀：>5 g/kg⁶⁾

目に対する重篤な損傷 刺激性あり（ウサギ）⁶⁾

発がん性 認められない⁷⁾

〔環境影響情報〕

水生環境急性有害性 ミジンコ 48 時間 LC₅₀：0.577 mg/L⁶⁾

緑藻類 96 時間 NOEC：4.08 mg/L⁶⁾

ファットヘッドミノー 96 時間 LC₅₀：0.702 mg/L⁶⁾

〔適用法令〕

化審法 優先評価化学物質 通し番号：130（平成 24 年 12 月 21 日指定）

〔用途〕

香料、電子及び印刷工業での洗浄や塗料の溶媒、家庭用の洗浄剤⁶⁾

出典

- 1) Lide, D.R.(ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics 84th Edition
 - 2) Hazardous Substances Data Bank. Bethesda, MD, National Library of Medicine's TOXNET system
 - 3) Carl L..Yaws: Handbook of Chemical Compound Data for Process Safty, Gulf Publishing Company
 - 4) Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine
 - 5) Lide, D.R.(ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics 88th Edition
- *: 1)及び 3)～5) は、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)より引用
- 6) IPCS UNEP/ILO/WHO, Concise International Chemical Assessment Document No.5 Limonene(1998)
 - 7) IARC, Monographs On The Evaluation of Carcinogenic Risk To Human Vol.73(1999)

§1 分 析 法

(1) 分析法の概要

水質試料に内標準物質を添加し、ページ・トラップ-GC/MS-SIMにより測定する。

(2) 試薬・器具

【試薬】(注1)

<i>d</i> -リモネン	: Accustandard 製 (1000 µg/mL エタノール溶液)
(<i>S</i>)-(-)-リモネン(<i>l</i> -リモネン)	: 和光純薬工業製、純度 98.0%
4-ブロモフルオロベンゼン	: 関東化学製 (1 mg/mL メタノール溶液)
メタノール	: 和光純薬工業製 トリハロメタン測定用 (注2)
精製水	: Milli-Q 水 (注2)
<i>L</i> (+)-アスコルビン酸	: 関東化学製、純度 99.6%

【標準液の調製】

〔標準液〕

d-リモネンは、市販の 1000 µg/mL (エタノール溶液) を標準原液とする。*l*-リモネンは、50 mg を正確に量り取り、メタノール 50 mL に溶解し、1000 µg/mL の標準原液を調製する。

各標準原液を 1.00 mL 分取し、メタノールで正確に 10 mL とし、100 µg/mL の混合標準液を調製する。

〔内標準液〕

1 mg/mL の市販品の 4-ブロモフルオロベンゼン標準液を内標準原液を使用する。

内標準原液を分取し、メタノールで順次希釈し、0.0500 µg/mL の内標準液を調製する。

〔検量線用混合標準液〕

0.000500 µg/L ~ 2.00 µg/L の範囲の検量線を作成するため、100 µg/mL の混合標準液をメタノールで希釈して 2.00 µg/L ~ 8000 µg/L の検量線用混合標準液を調製する。

【器具】

ページ・トラップ用バイアル瓶	: I-Chem 製 44 mL
メスフラスコ	: 10 mL、20 mL、100 mL、1000 mL
ホールピペット	: 1 mL、2 mL、4 mL、5 mL、10 mL
マイクロシリンジ	: 10 μ L、25 μ L

(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 28 年 3 月）の「試料の採取及び検体の調製等」に従って採取する。

容量 100～200 mL 程度の密栓できるガラス製容器に予め *L(+)*-アスコルビン酸（粉末）を試料中で 1 g/L の濃度となるように添加しておく。試料の採取は揮発性有機化合物の分析試料の採取方法に従って、ガラス製容器に気泡が入らないように満水となるように採取した後、転倒混合し、*L(+)*-アスコルビン酸（粉末）を溶解させる。試料採取後はできるだけ速やかに分析を行う。

【試料の前処理及び試験液の調製】

水質試料 44 mL をページ・トラップ用バイアル瓶に取る。マイクロシリンジを用いて、内標準液 0.05 μ g/mL を 44 μ L、メタノールを 11 μ L 添加し、十分に混合して試験液とする。（内標準物質を自動注入できる装置では、その使用方法に従って添加する。）

【空試験液の調製】

試料と同量の精製水を用い、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた溶液を空試験液とする。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

使用機種	: GC : Trace GC ultra (Thermo Scientific 製) MS : DSQ II (四重極型、Thermo Scientific 製)
使用カラム	: CYCLOSIL-B (Agilent 製) 30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m
カラム温度	: 40°C \rightarrow 5°C /min \rightarrow 120°C \rightarrow 20°C /min \rightarrow 230°C (5 min)

注入方法	: 直接注入	
キャリアーガス	: He (150 kPa)	
インターフェース温度	: 240°C	
イオン源温度	: 220°C	
イオン化法	: EI	
イオン化電圧 (イオン化エネルギー)	: 70 eV	
検出モード	: SIM	
モニターイオン	: <i>d</i> -リモネン	<i>m/z</i> 68.0 (定量用) <i>m/z</i> 93.0 (確認用)
	: <i>l</i> -リモネン	<i>m/z</i> 68.0 (定量用) <i>m/z</i> 93.0 (確認用)
	: 4-ブロモフルオロベンゼン	<i>m/z</i> 174.0 (定量用) <i>m/z</i> 95.0 (確認用)

[ページ・トラップ条件]

装置	: TEKMAR AQUA PT 5000J PLUS (GL サイエンス)
試料注入量	: 5 mL
バルブ温度	: 150°C
トランスファー温度	: 150°C
マウント温度	: 40°C
MCS 温度	: 40°C
ページ時間	: 8 min
ページ温度	: 40°C
ページ流量	: 45 mL/min
トラップ管	: Aquatrap2 (GL サイエンス)
ドライページ時間	: 3 min
ドライページ温度	: 40°C
ドライページ流量	: 45 mL/min
デソープ時間	: 10 min
デソープ温度	: 250°C

[検量線]

精製水 44 mL をページ・トラップ用バイアル瓶にとり、マイクロシリンジにて 2.00 µg/L~8000 µg/L の検量線用混合標準液を 11 µL、0.0500 µg/mL の内標準液を 44 µL ずつ添加し、十分に混合して試験液とする。

低濃度域用検量線については 0.000500 µg/L~0.0500 µg/L の濃度範囲、高濃度

域用検量線については 0.0500 µg/L～2.00 µg/L の濃度範囲となるように調製し、ページ・トラップ-GC/MS 法により測定する。*d*-リモネン及び*l*-リモネンと内標準物質 (0.0500 µg/L) の濃度比と得られたピーク面積比の関係から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 44 mL のうち、5 mL をページ・トラップ-GC/MS に導入して分析する。得られた対象物質と内標準物質のピーク面積比から、検量線を用いて対象物質の濃度を求める。

〔濃度の算出〕

試料水中濃度 C (µg/L) は次式により算出する。

$$C = R \cdot Q / V$$

R : 検量線から求めた内標準物質濃度に対する対象物質濃度の比

Q : 試料中に添加した内標準物質の量 (µg)

(= 添加する内標準の濃度 (µg/mL) × 添加する内標準の容量 (mL))

V : 試料水量 (L)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 0.00220 \text{ (µg)}$$

(= 添加内標準の濃度 (0.05 µg/mL) × 添加内標準の容量 (0.044 mL))

$$V = 0.044 \text{ (L)}$$

即ち、

$$C = R \times 0.0500 \text{ (µg/L)}$$

である。

〔装置検出下限値 (IDL)〕

本分析に用いたパージ・トラップ-GC/MS の IDL を表 1 に示す。(注 3)

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL ($\mu\text{g/L}$)	試料量 (L)	最終液量 (L)
<i>d</i> -リモネン	0.00019	0.044	0.044
<i>l</i> -リモネン	0.00012	0.044	0.044

〔測定方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL)〕

本測定方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す。(注 4)

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (L)	最終液量 (L)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	MQL ($\mu\text{g/L}$)
<i>d</i> -リモネン	0.044	0.044	0.00028	0.00071
<i>l</i> -リモネン	0.044	0.044	0.00024	0.00062

注 解

- (注 1) ここで示す製品は実際に使用した商品を掲げたが、これらを推奨するわけではなく、これらと同等以上の品質、性能のものを用いても問題ない。
- (注 2) 使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。
- (注 3) IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 28 年 3 月)に従って算出した。算出結果を表 3 に、測定時のクロマトグラムを図 1 に示す。
- (注 4) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 28 年 3 月)に従って算出した。算出結果を表 4 に、測定時のクロマトグラムを図 2 に示す。

表 3 IDL の算出結果

対象物質名	<i>d</i> -リモネン	<i>l</i> -リモネン
試料量 (L)	0.0440	0.0440
注入液濃度 (μg/L)	0.000500	0.000500
結果 1 (μg/L)	0.000490	0.000457
結果 2 (μg/L)	0.000525	0.000488
結果 3 (μg/L)	0.000501	0.000531
結果 4 (μg/L)	0.000612	0.000491
結果 5 (μg/L)	0.000517	0.000538
結果 6 (μg/L)	0.000460	0.000487
結果 7 (μg/L)	0.000555	0.000538
平均値 (μg/L)	0.0005228	0.0005044
標準偏差 (μg/L)	0.0000490	0.0000314
IDL (μg/L)*	0.00019	0.00012
S/N 比	8.9	7.9
CV (%)	9.4	6.2

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

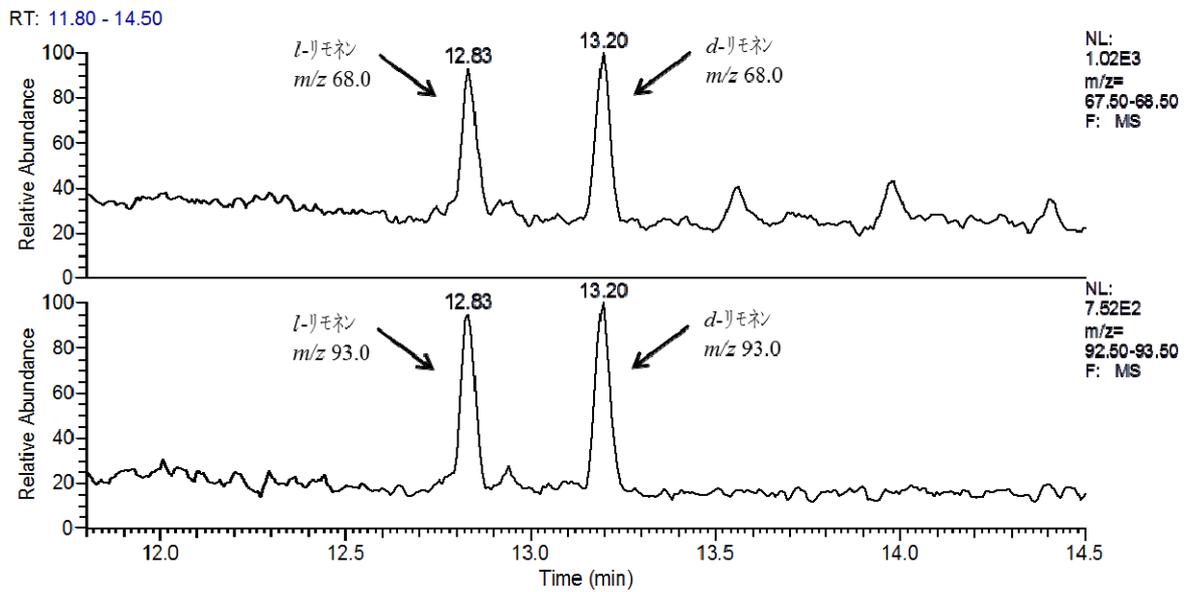


図 1-1 IDL 測定時のクロマトグラム
(*d*-リモネン及び *l*-リモネン、0.000500 $\mu\text{g/L}$)

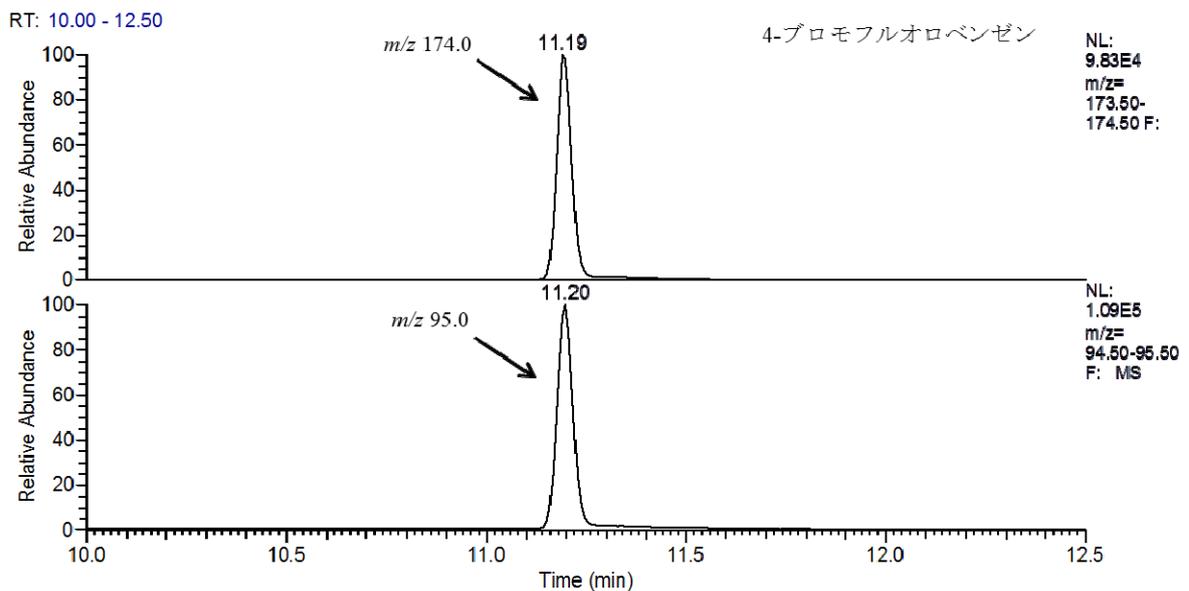


図 1-2 IDL 測定時のクロマトグラム (4-ブロモフルオロベンゼン、0.0500 $\mu\text{g/L}$)

表4 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	<i>d</i> -リモネン	<i>l</i> -リモネン
試料	河川水	河川水
試料量 (L)	0.0440	0.0440
標準添加量 (μg)	0.0000440	0.0000440
試料換算濃度 (μg/L)	0.0010	0.0010
操作ブランク平均 (μg/L) ^{*1}	< 0.00028	< 0.00024
無添加試料平均 (μg/L) ^{*2}	< 0.00028 (0.00014) ^{*3}	< 0.00024 (0.00019) ^{*3}
結果 1 (μg/L)	0.00111	0.00113
結果 2 (μg/L)	0.00110	0.00117
結果 3 (μg/L)	0.00110	0.00110
結果 4 (μg/L)	0.00105	0.00108
結果 5 (μg/L)	0.00106	0.00119
結果 6 (μg/L)	0.000918	0.000998
結果 7 (μg/L)	0.000982	0.00109
平均値 (μg/L)	0.001046	0.001108
標準偏差 (μg/L)	0.0000713	0.0000637
MDL (μg/L) ^{*4}	0.00028	0.00024
MQL (μg/L) ^{*5}	0.00071	0.00062
S/N 比	11	10
CV (%)	6.8	5.6

*1 : 試料マトリクスのみがない状態で他は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 : 括弧内は実測値

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

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

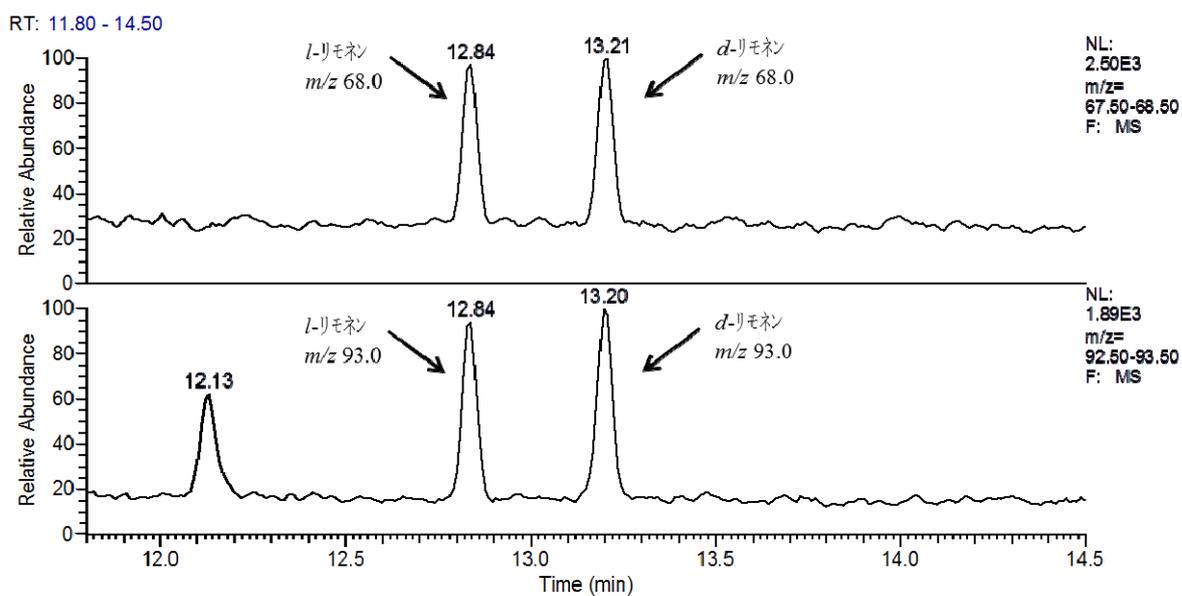


図 2-1 MDL 試験試料のクロマトグラム
(*d*-リモネン及び*l*-リモネン、0.00100 µg/L)

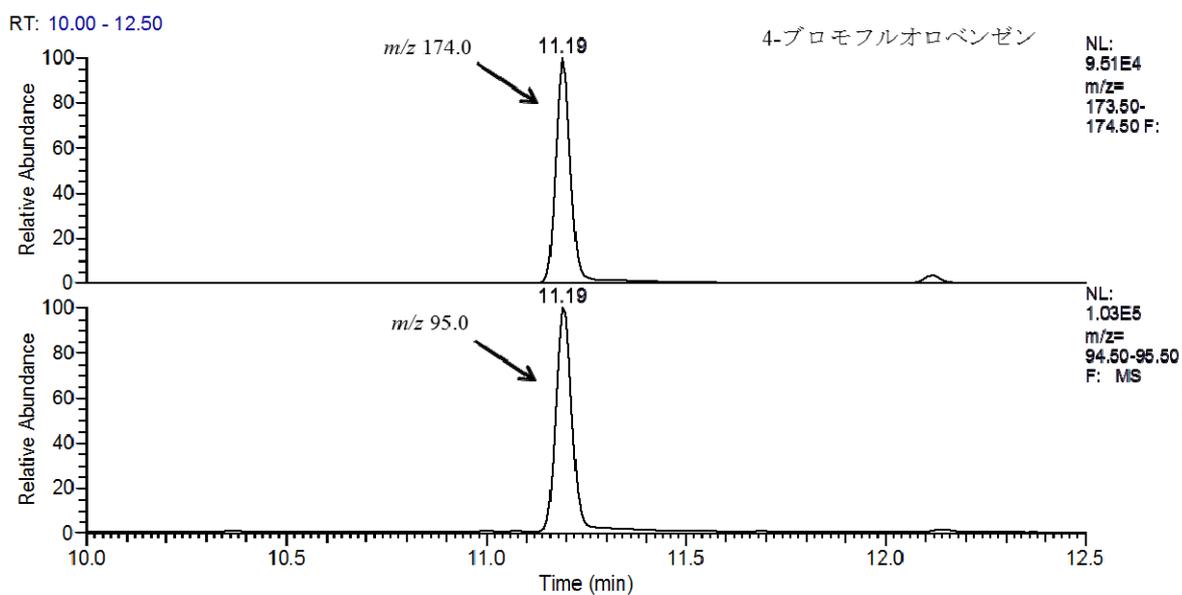


図 2-2 MDL 試験試料のクロマトグラム
(4-ブロモフルオロベンゼン、0.0500 µg/L)

§2 解 説

【分析法】

[フローチャート]

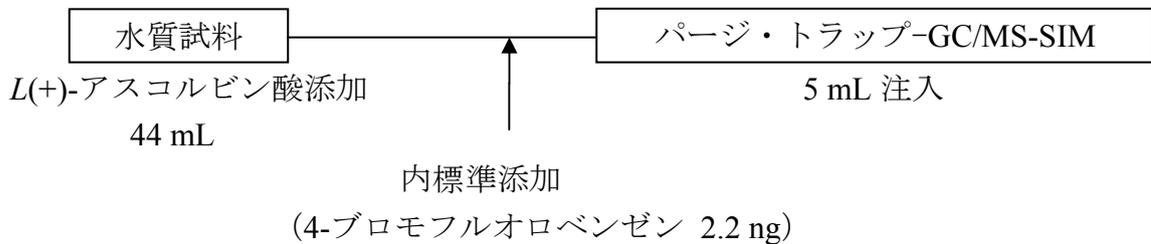


図3 分析法のフローチャート

[検量線]

検量線を図4に、検量線作成用データを表5に示す。

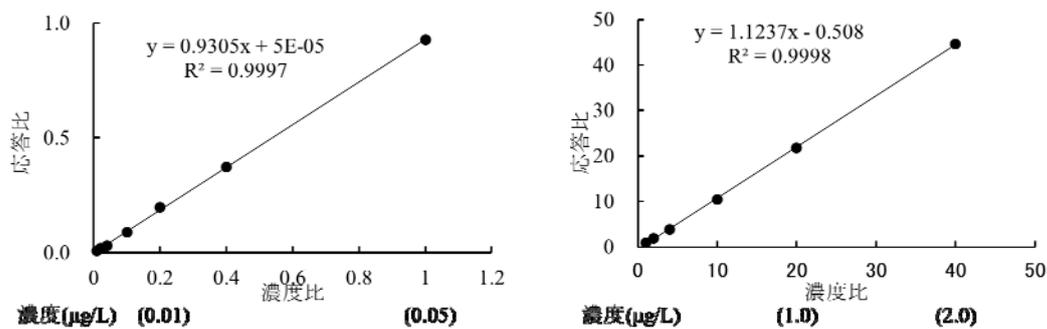


図4-1 d-リモネンの検量線

濃度範囲 0.000500 μg/L~0.0500 μg/L (左図) ; 0.0500 μg/L~2.00 μg/L (右図)

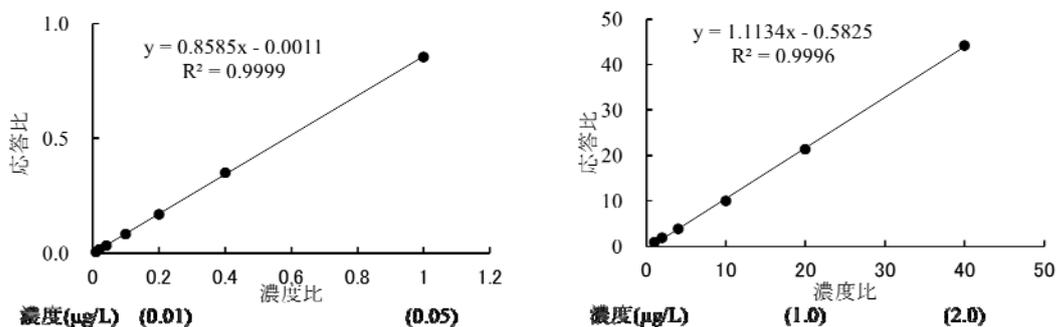


図4-2 l-リモネンの検量線

(内標準物質 4-ブロモフルオロベンゼン : 0.0500 μg/L)

濃度範囲 0.000500 μg/L~0.0500 μg/L (左図) ; 0.0500 μg/L~2.00 μg/L (右図)

表 5-1 検量線作成用データ一覧 (*d*-リモネン ; 低濃度用)

濃度比	標準液濃度 ($\mu\text{g/L}$) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
		対象物質(A_s) <i>d</i> -リモネン (m/z 68.0)	内標準物質(A_{is}) 4-ブロモフルオロベ ンゼン(m/z 174.0)	
0	0	1186	415632	0.003
0.0100	0.000500	4395	469073	0.009
0.0200	0.00100	8872	480397	0.018
0.0400	0.00200	13976	445312	0.031
0.100	0.00500	39086	443649	0.088
0.200	0.0100	83612	422243	0.198
0.400	0.0200	162035	433714	0.374
1.00	0.0500	382403	411911	0.928

表 5-2 検量線作成用データ一覧 (*d*-リモネン ; 高濃度用)

濃度比	標準液濃度 ($\mu\text{g/L}$) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
		対象物質(A_s) <i>d</i> -リモネン (m/z 68.0)	内標準物質(A_{is}) 4-ブロモフルオロベ ンゼン(m/z 174.0)	
0	0	1186	415632	0.003
1.00	0.0500	382403	411911	0.928
2.00	0.100	774983	416272	1.862
4.00	0.200	1635137	416938	3.922
10.0	0.500	4292143	413242	10.387
20.0	1.00	8851674	406871	21.756
40.0	2.00	18256417	409112	44.625

表 5-3 検量線作成用データ一覧 (l-リモネン ; 低濃度用)

濃度比	標準液濃度 ($\mu\text{g/L}$) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
		対象物質(A_s) l-リモネン (m/z 68.0)	内標準物質(A_{is}) 4-ブロモフルオロベ ンゼン(m/z 174.0)	
0	0	666	408738	0.002
0.0100	0.000500	3048	469073	0.006
0.0200	0.00100	7816	480397	0.016
0.0400	0.00200	14313	445312	0.032
0.100	0.00500	36487	443649	0.082
0.200	0.0100	71762	422243	0.170
0.400	0.0200	151718	433714	0.350
1.00	0.0500	352090	411911	0.855

表 5-4 検量線作成用データ一覧 (l-リモネン ; 高濃度用)

濃度比	標準液濃度 ($\mu\text{g/L}$) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
		対象物質(A_s) l-リモネン (m/z 68.0)	内標準物質(A_{is}) 4-ブロモフルオロベ ンゼン(m/z 174.0)	
0	0	666	408738	0.002
1.00	0.0500	352090	411911	0.855
2.00	0.100	765518	416272	1.839
4.00	0.200	1609062	416938	3.859
10.0	0.500	4170986	413242	10.093
20.0	1.00	8704953	406871	21.395
40.0	2.00	18082267	409112	44.199

[クロマトグラム]

対象物質及び内標準物質のクロマトグラムを図5に示す。

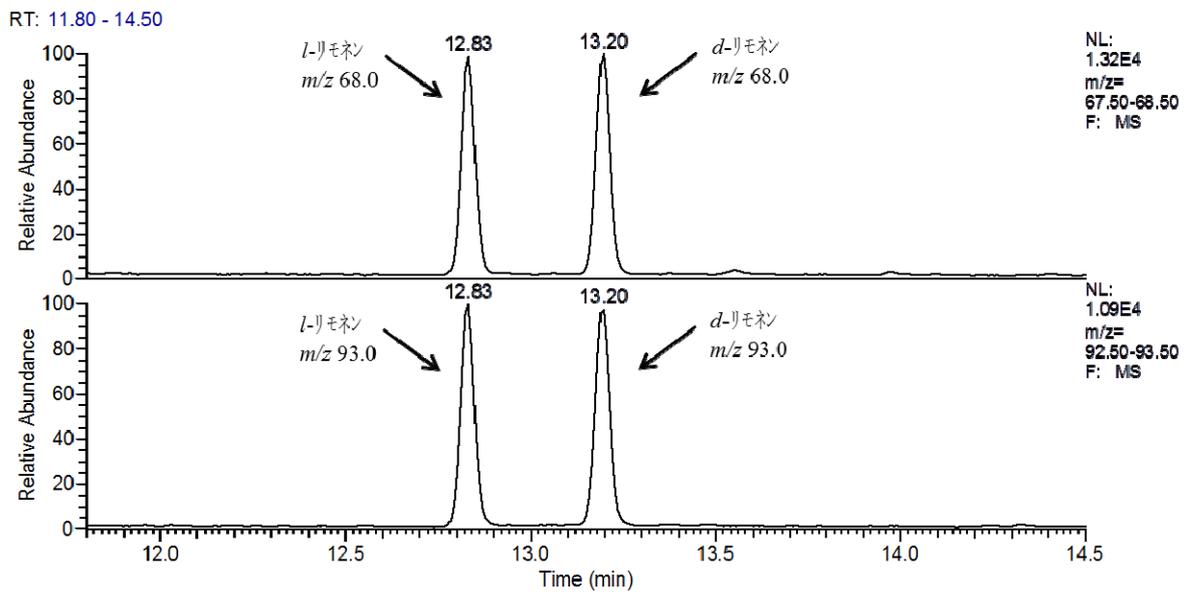


図 5-1 *d*-リモネン及び*l*-リモネンのクロマトグラム (0.0500 µg/L)

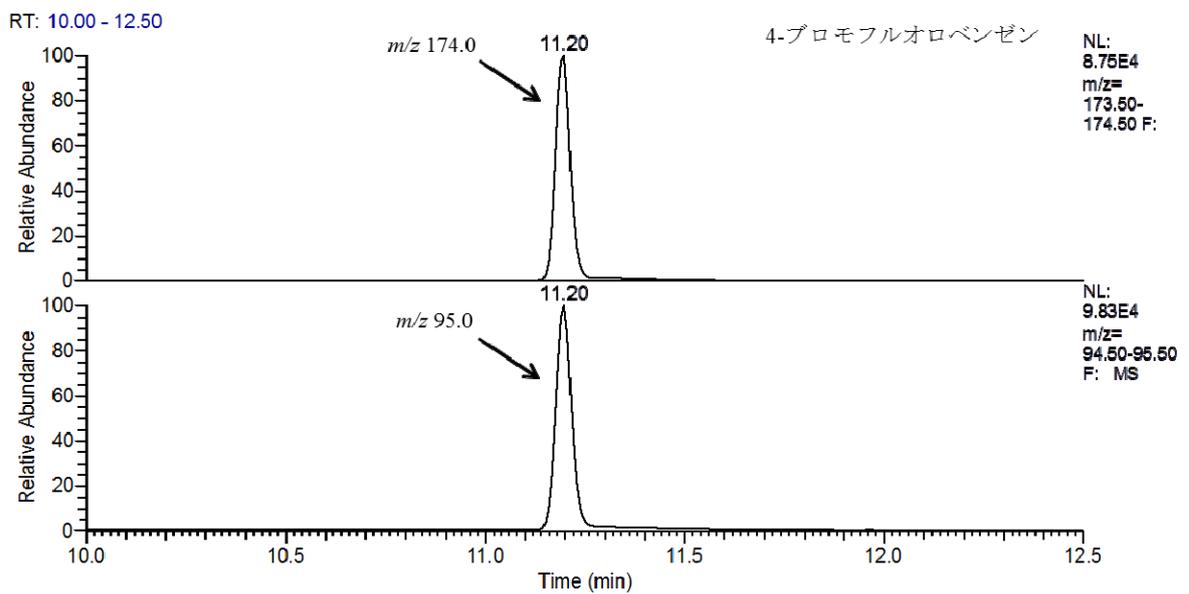


図 5-2 4-ブロモフルオロベンゼンのクロマトグラム (0.0500 µg/L)

[標準物質のマススペクトル]

対象物質及び内標準物質のマススペクトルをそれぞれ図6に示す。

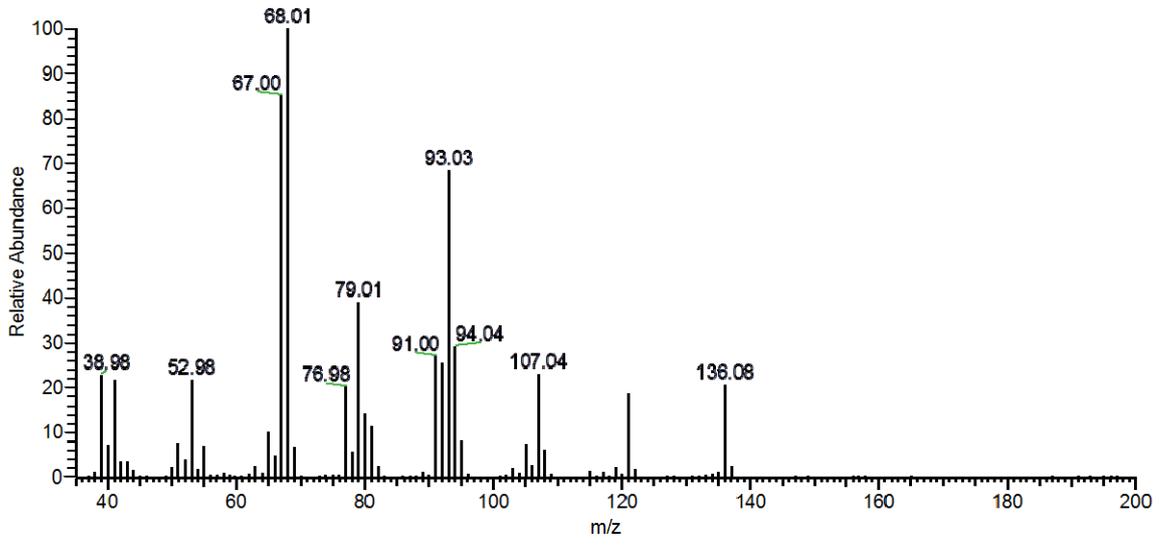


図 6-1 d-リモネンのマススペクトル

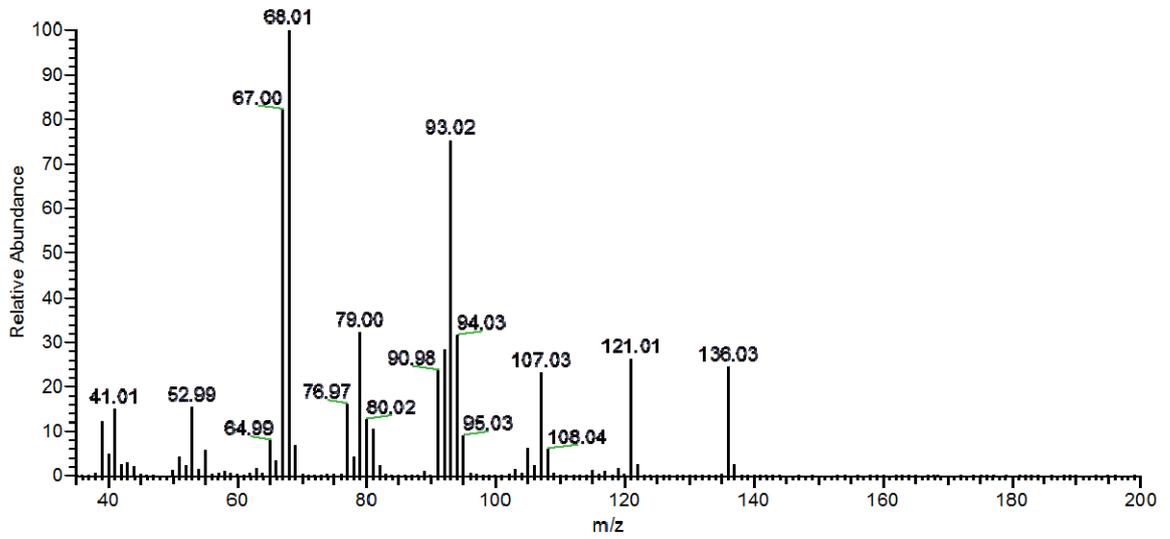


図 6-2 l-リモネンのマススペクトル

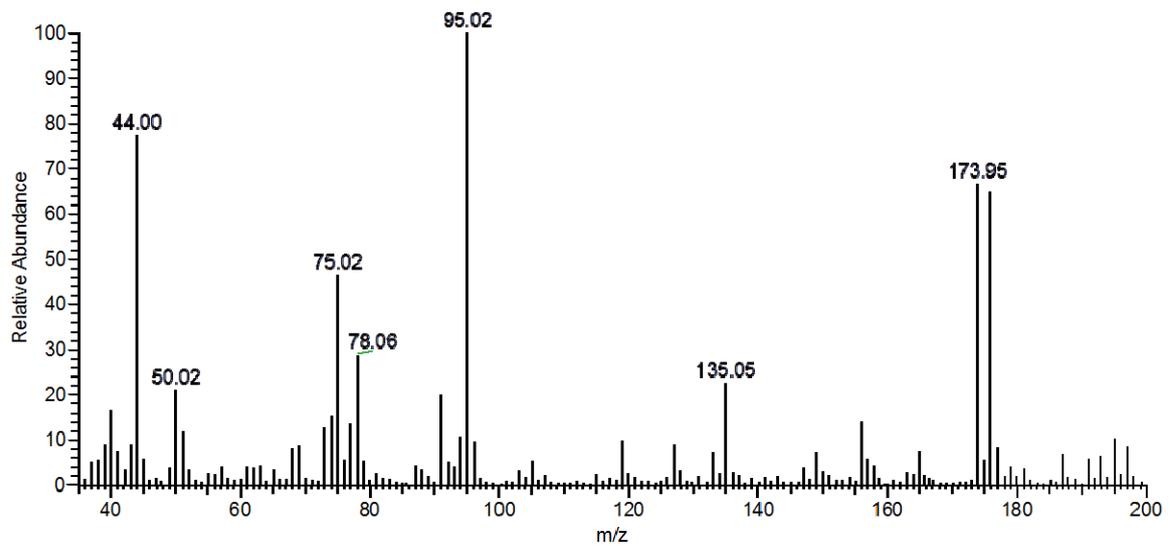


図 6-3 4-ブロモフルオロベンゼンのマススペクトル

〔操作ブランク〕

操作ブランクは微量に検出されたが、MDL (*d*-リモネン:0.00028 µg/L、*l*リモネン:0.00024 µg/L) 未満であった (図 7)。

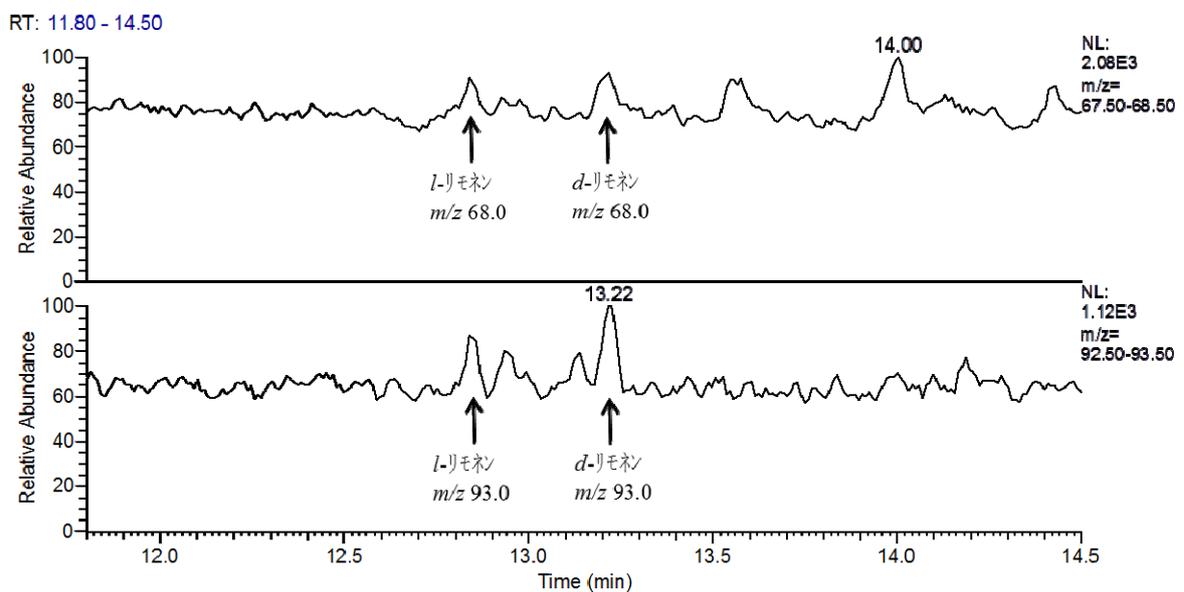


図 7 ブランク試料の *d*-リモネン及び *l*-リモネンのクロマトグラム

〔添加回収試験〕

本法による河川水（鴨川）及び海水（東京湾）を用いた添加回収試験結果を表6に、クロマトグラムを図8に示す。

表 6-1 添加回収試験結果（*d*-リモネン）

試料	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)	変動係数 (%)
河川水	0.044	無添加	2	< 0.00028	-	-
	0.044	0.0440	5	0.00102	102	6.9
海水	0.044	無添加	2	0.00124	-	-
	0.044	0.396	5	0.0103	100	1.5

表 6-2 添加回収試験結果（*l*-リモネン）

試料	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)	変動係数 (%)
河川水	0.044	無添加	2	< 0.00024	-	-
	0.044	0.0440	5	0.00109	109	6.1
海水	0.044	無添加	2	< 0.00024	-	-
	0.044	0.396	5	0.00094	104	0.5

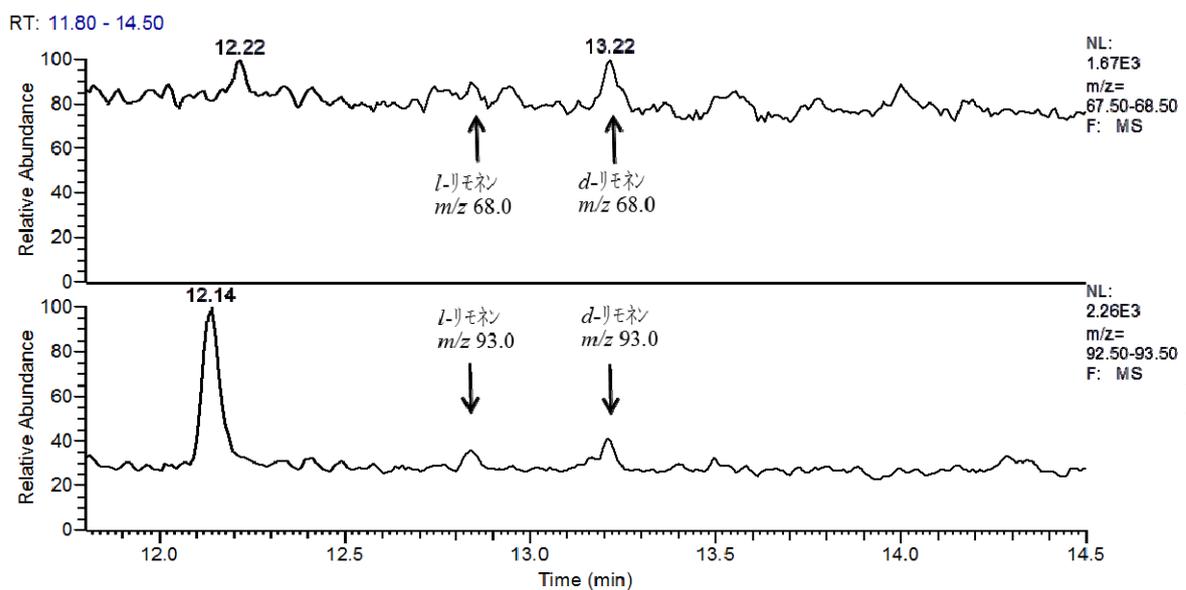


図 8-1 河川水添加回収試験（無添加）のクロマトグラム（*d*-リモネン及び *l*-リモネン）

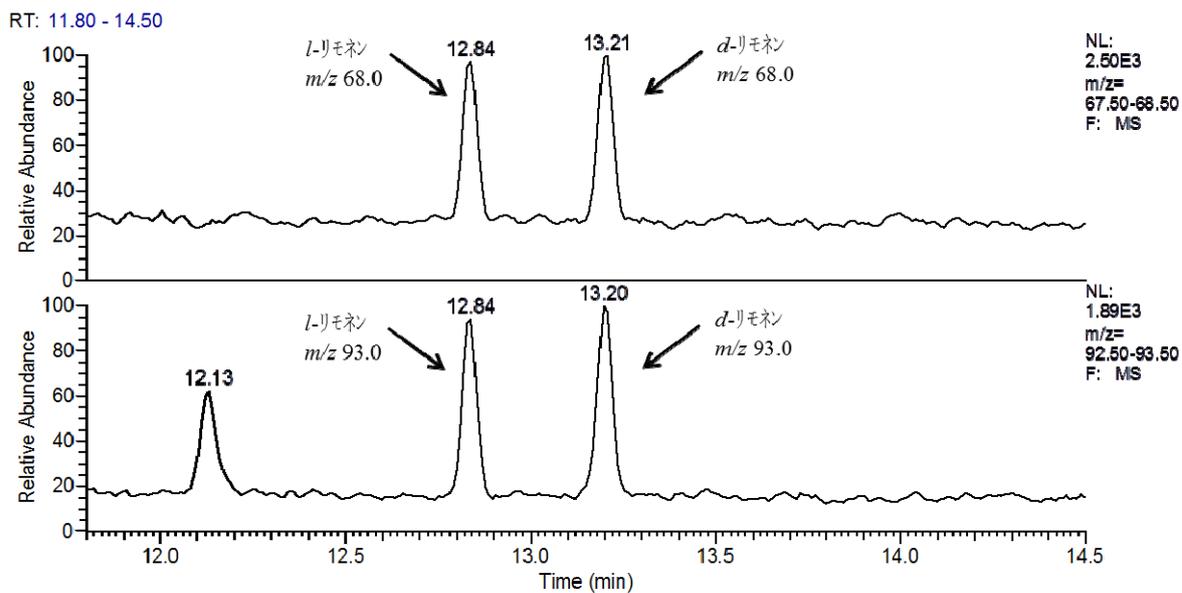


図 8-2 河川水添加回収試験のクロマトグラム (*d*-リモネン及び*l*-リモネン)

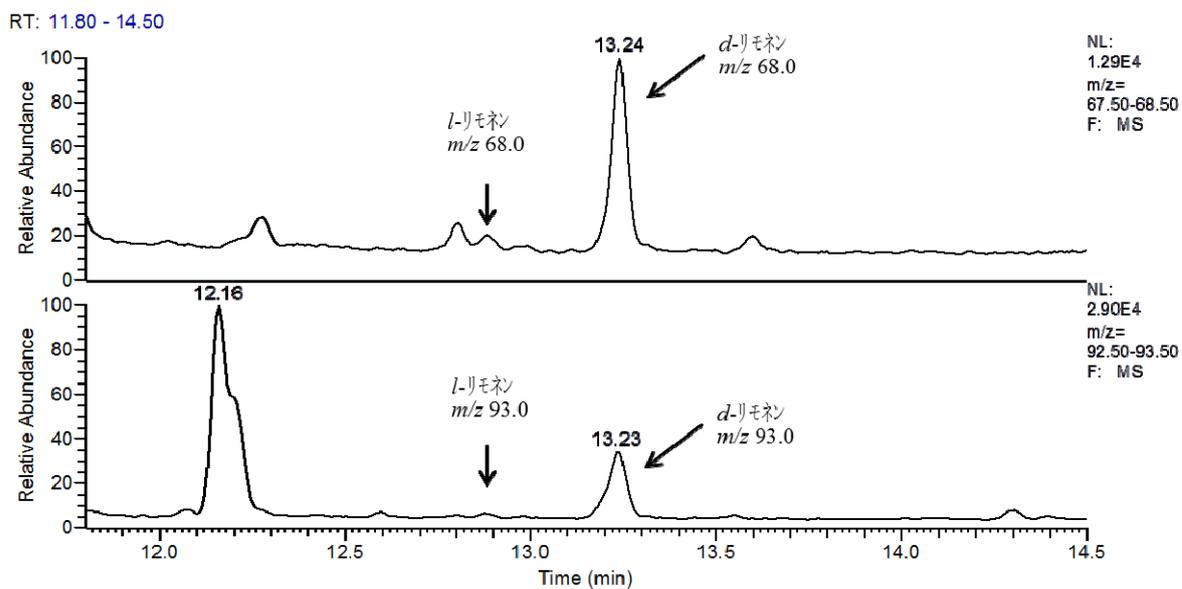


図 8-3 海水添加回収試験（無添加）のクロマトグラム
(*d*-リモネン及び*l*-リモネン)

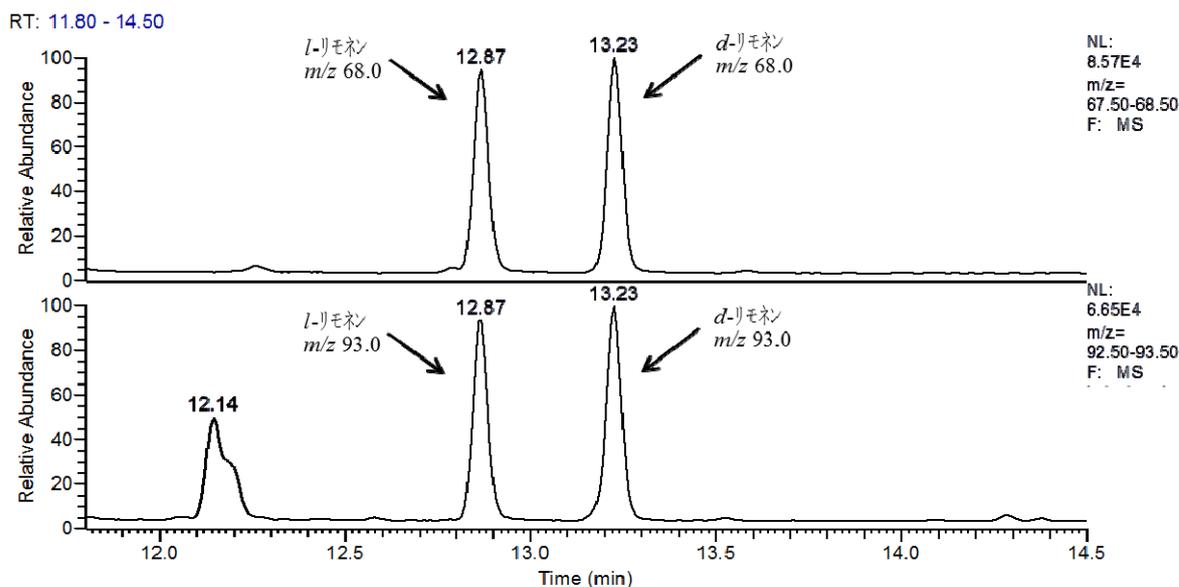


図 8-4 海水添加回収試験のクロマトグラム (*d*-リモネン及び*l*-リモネン)

〔分解性スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング試験の結果を表 7 に示す。アルカリ性や明所にて 20 ± 5°C で 7 日間放置すると若干残存率が下がったが、酸性から中性にして暗所で放置すると良好な残存率であった。

表 7-1 分解性スクリーニング試験結果 (*d*-リモネン)

pH	試験数	調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	検出濃度($\mu\text{g/L}$) (残存率(%))*		
			1 時間放置後	7 日間放置後	
				暗所	明所
5	2	0.0100	0.0103 (103)	0.0100 (100)	-
7	2	0.0100	0.0106 (106)	0.0105 (105)	0.0085 (85)
9	2	0.0100	0.0107 (107)	0.0089 (89)	-

*残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

表 7-2 分解性スクリーニング試験結果 (*l*-リモネン)

pH	試験数	調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	検出濃度($\mu\text{g/L}$) (残存率(%))*		
			1 時間放置後	7 日間放置後	
				暗所	明所
5	2	0.0100	0.0103 (103)	0.0099 (99)	-
7	2	0.0100	0.0101 (101)	0.0105 (105)	0.0083 (83)
9	2	0.0100	0.0098 (98)	0.0086 (86)	-

*残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

〔保存性試験〕

河川水、海水の保存性試験は、採取当日及び冷暗所にて3日間及び7日間放置後に測定を行った。また、標準液はMDLの10倍付近及び最高濃度の検量線用標準液を、-30℃で30日間保存したものについて測定を行った。保存性試験の結果を表8-1及び8-2に示す。標準液については長期間保存できることを確認したが、河川水中での残存率が低いことから試料の保存方法について検討を行った。

河川水及び海水500 mLに対し、硫酸銅または*L(+)*-アスコルビン酸を0.5 g添加し、*d*-リモネンと*l*-リモネンの標準物質を1 ng添加した。44 mLバイアル瓶に分取し、冷暗所(4℃)にて3日間と7日間保存した後、内標準物質を添加して測定を行った。結果を表9-1及び9-2に示す。硫酸銅または*L(+)*-アスコルビン酸を添加することにより、少なくとも7日間は試料の保存が可能であることが確認できた。ただし、硫酸銅を使用した場合、水質試料へ添加後に沈殿物が生成することを確認した。沈殿物はバイアル瓶の底部に沈降し、試料吸引時に巻き上げは認められず検討試験での支障はなかったが、試料によっては沈殿物が多量に生成する可能性もあることから、*L(+)*-アスコルビン酸を使用することとした。

表 8-1 保存性試験結果 (*d*-リモネン)

試料	試験数	調製濃度 (µg/L)	検出濃度(µg/L) (残存率(%))*		
			3日間	7日間	30日間
河川水	2	0.0024	0.0007 (30)	0.0001 (6)	-
海水	2	0.0031	0.0020 (66)	0.0020 (64)	-
標準液	2	0.005	-	-	0.0051 (103)
	2	2.0	-	-	2.0 (98)

*残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

表 8-2 保存性試験結果 (*l*-リモネン)

試料	試験数	調製濃度 (µg/L)	検出濃度(µg/L) (残存率(%))*		
			3日間	7日間	30日間
河川水	2	0.0021	0.0007 (34)	0.0001 (6)	-
海水	2	0.0025	0.0020 (81)	0.0018 (73)	-
標準液	2	0.005	-	-	0.0051 (103)
	2	2.0	-	-	2.0 (98)

*残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

表 9-1 保存性試験結果 (*d*-リモネン)

試料	添加物	試験数	調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	検出濃度($\mu\text{g/L}$) (残存率(%))*	
				3日間	7日間
河川水	硫酸銅	2	0.0033	0.0032 (98)	0.0029 (87)
	<i>L</i> (+)-アスコルビン酸	2	0.0028	0.0029 (103)	0.0029 (103)
海水	硫酸銅	2	0.0022	0.0021 (98)	0.0021 (98)
	<i>L</i> (+)-アスコルビン酸	2	0.0023	0.0023 (100)	0.0023 (98)

*残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

表 9-2 保存性試験結果 (*l*-リモネン)

試料	添加物	試験数	調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	検出濃度($\mu\text{g/L}$) (残存率(%))*	
				3日間	7日間
河川水	硫酸銅	2	0.0027	0.0025 (92)	0.0024 (87)
	<i>L</i> (+)-アスコルビン酸	2	0.0025	0.0024 (95)	0.0024 (94)
海水	硫酸銅	2	0.0019	0.0020 (101)	0.0019 (100)
	<i>L</i> (+)-アスコルビン酸	2	0.0021	0.0022 (101)	0.0021 (100)

*残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

〔環境試料の分析例〕

本法を用いて河川水試料を測定した結果、*d*-リモネンは MDL 未満～0.022 $\mu\text{g/L}$ の範囲で検出され、*l*-リモネンは MDL 未満であった (図 9-1)。海水試料では、*d*-リモネンは 0.001 $\mu\text{g/L}$ 検出され、*l*-リモネンは MDL 未満であった (図 9-2)。

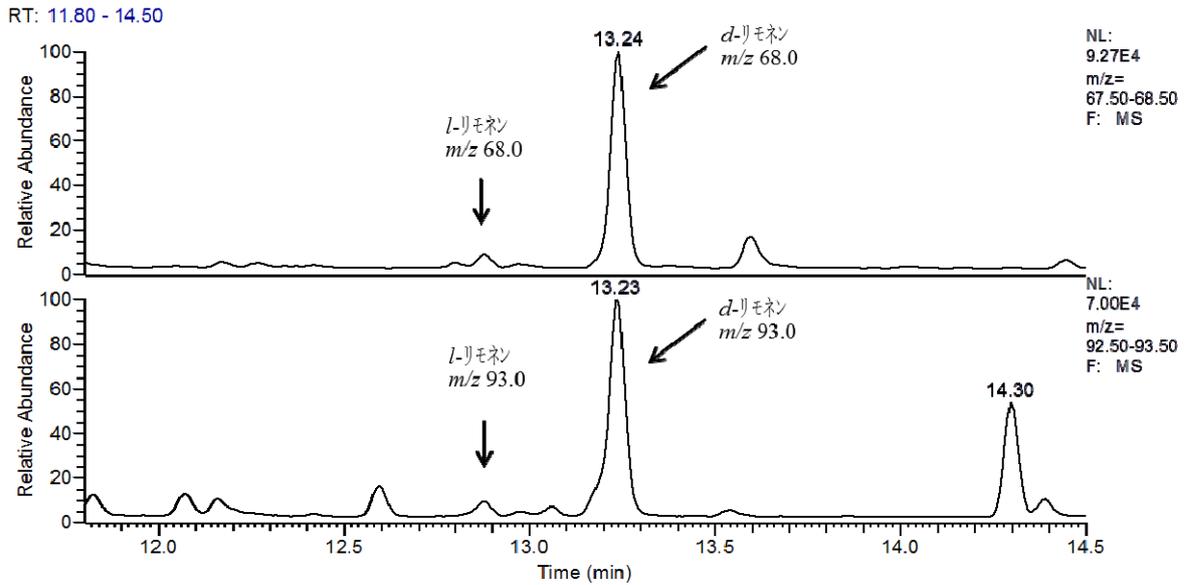


図 9-1 環境試料（河川水）のクロマトグラム（*d*-リモネン及び*l*-リモネン）

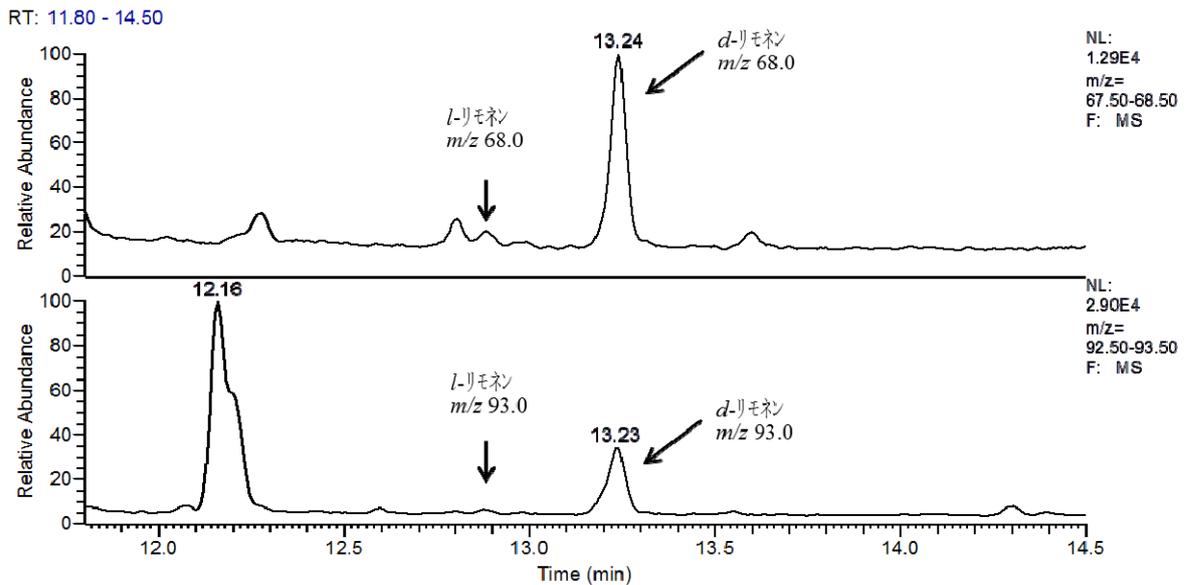


図 9-2 環境試料（海水）のクロマトグラム（*d*-リモネン及び*l*-リモネン）

〔メタノール量による 4-ブロモフルオロベンゼンのピーク形状の変化〕

バイアル瓶中のメタノール量により、内標準物質である 4-ブロモフルオロベンゼンのピーク形状が変化した。メタノール量による 4-ブロモフルオロベンゼンのピーク形状の変化について、図 10 に示す。この結果より、検量線及び試料のバイアル瓶中のメタノール量を 55 μ L に統一化した。

RT: 9.54 - 13.73

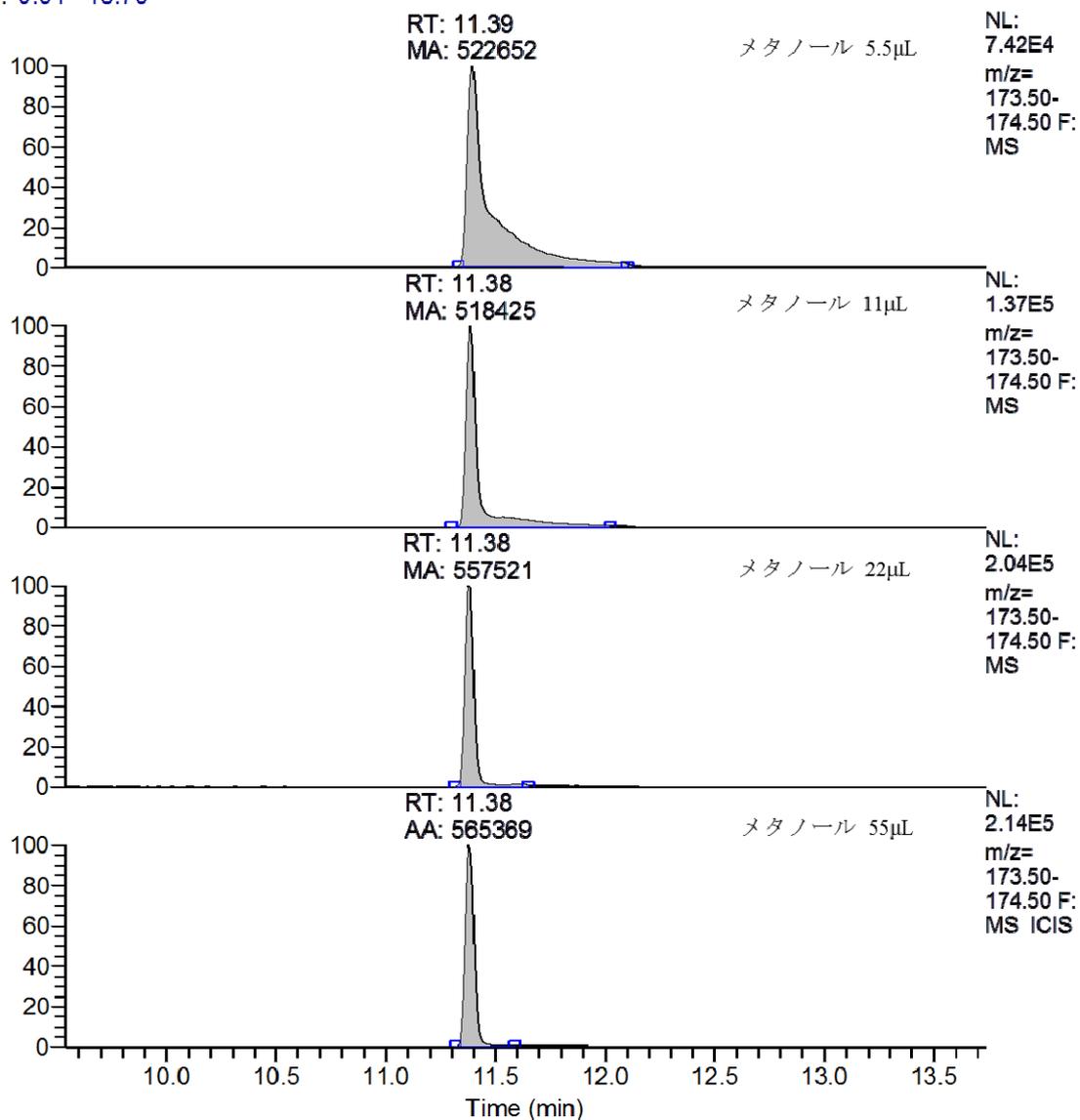


図 10 メタノール量による 4-ブロモフルオロベンゼンのピーク形状の変化

【評価】

本法における *d*-リモネン及び *l*-リモネンの IDL は 0.00019 $\mu\text{g/L}$ 及び 0.00012 $\mu\text{g/L}$ 、MDL は 0.00028 $\mu\text{g/L}$ 及び 0.00024 $\mu\text{g/L}$ 、MQL は 0.00071 $\mu\text{g/L}$ 及び 0.00062 $\mu\text{g/L}$ であった。河川水及び海水を用いた添加回収試験における *d*-リモネンの回収率は、それぞれ 102%、100% (変動係数はそれぞれ 6.9%、1.5%)、同様に *l*-リモネンの回収率はそれぞれ 109%、104% (変動係数はそれぞれ 6.1%、0.5%) であった。

以上の結果から、本法は環境水中に 1 ng/L レベルで存在する *d*-リモネン及び *l*-リモネンの同時定量に適用できる。ただし、*d*-リモネン及び *l*-リモネンは試料

中における保存性が低いことから、採取容器に予め L(+)-アスコルビン酸を添加して試料採取を行い、試料採取後は速やかに分析をする必要がある。

【参考文献】

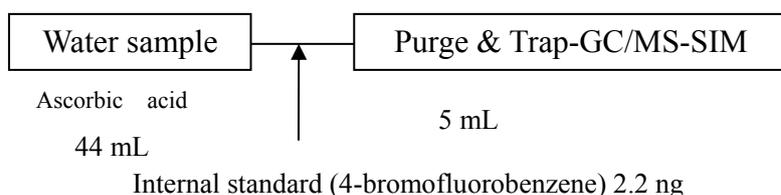
荒堀康史、兔本文昭：水中のリモネン系・石油系溶剤分析方法の検討及び河川水・廃水の実態調査，奈良県保健環境研究センター年報，46，41-45 (2011)

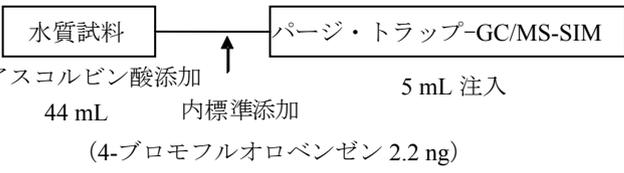
【担当者連絡先】

所属先名称 : さいたま市健康科学研究センター
所属先住所 : 〒338-0013 埼玉県さいたま市中央区鈴谷 7-5-12
TEL : 048-840-2266 FAX : 048-840-2267
担当者名 : 大木可奈子
E-mail : uea49-u1u1@city.saitama.lg.jp

(R)-4-Isopropenyl-1-methylcyclohexa-1-ene (*d*-Limonene)

This method provides procedures for the determination of *d*-limonene and *l*-limonene in water samples by purge and trap coupled with gas chromatography/mass spectrometry in the selected ion monitoring mode (P&T-GC/MS-SIM). 4-bromofluorobenzene (2.2 ng) as internal standard is added to the water sample (44 mL). The sample is transferred to a vial, and then the vial is set to a P&T system. Five milliliters of the solution are analyzed by P&T-GC/MS-SIM. The instrument detection limit (IDL) of *d*-limonene and *l*-limonene is 0.00019 $\mu\text{g/L}$ and 0.00012 $\mu\text{g/L}$, respectively. The method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL) of *d*-limonene are 0.00028 $\mu\text{g/L}$ and 0.00071 $\mu\text{g/L}$, respectively. The MDL and MQL of *l*-limonene are 0.00024 $\mu\text{g/L}$ and 0.00062 $\mu\text{g/L}$, respectively. Averages of recoveries ($n=5$) of *d*-limonene and *l*-limonene spiked to river water samples (0.440 ng each) were 102% and 109%, and their relative standard deviations were 6.9% and 6.1%, respectively. Using this method, the *d*-limonene was detected range of 0.022 $\mu\text{g/L}$ in the river and 0.001 $\mu\text{g/L}$ in the sea water samples.



物質名	分析法フローチャート	備考
<p>[1] (R)-4-イソプロペ ニル-1-メチルシクロヘキ サ-1-エン 別名：<i>d</i>-リモネン</p> <p>[2] (S)-4-イソプロペ ニル-1-メチルシクロヘキ サ-1-エン 別名：<i>l</i>-リモネン</p>	<p>【水質】</p>  <p>水質試料 → パージ・トラップ-GC/MS-SIM</p> <p>アスコルビン酸添加 44 mL 内標準添加 5 mL 注入</p> <p>(4-ブロモフルオロベンゼン 2.2 ng)</p>	<p>分析原理： パージ&トラップ GC/MS-SIM</p> <p>検出下限： 【水質】 (ng/L)</p> <p>[1] 0.28 [2] 0.24</p> <p>分析条件： 機器 GC：Trace GC ultra (Thermo Scientific 製) MS：DSQ II (Thermo Scientific 製) パージ&トラップ： TEKMAR AQUA PT 5000J PLUS (GL サイエンス製)</p> <p>カラム： CYCLOSIL-B (Agilent 製) 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm</p>