

(E)-4-(2,6,6-トリメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)

ブタ-3-エン-2-オン

(E)-4-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-one

別名：β-ヨノン、β-イオノン

β-ionone

(E)-4-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)

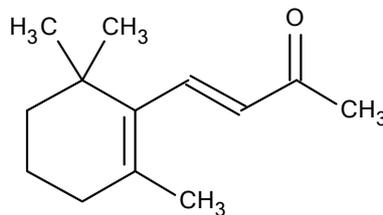
-3-ブテン-2-オン

(E)-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one

別名：α-ヨノン、α-イオノン

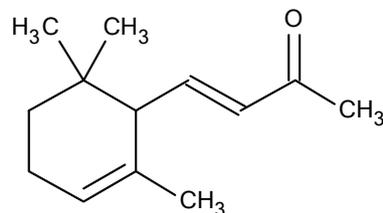
α-ionone

【対象物質の構造】



(E)-4-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-one (β-ionone)

CAS 番号：79-77-6, 14091-07-6 分子式：C₁₃H₂₀O



(E)-4-(2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one (α-ionone)

CAS 番号：127-41-3, 6901-97-9 分子式：C₁₃H₂₀O

【物理化学的性状】

物質名	分子量 (モライトビツ質量)	融点 (°C)	沸点 (°C)	水溶解度 (mg/L)	log P _{ow}
β-ヨノン	192.3 (192.151)	-35 ¹⁾	126-128 ¹⁾ 127-128 ²⁾	0.11 g/L ¹⁾ 不溶 ²⁾	4 ¹⁾
α-ヨノン	192.3 (192.151)	-	259-263 ¹⁾ 123-124 ²⁾	不溶 ²⁾	-

【毒性、用途等】

〔毒性〕

β-ヨノン：ラット（経口）LD₅₀：7120 mg/kg¹⁾、4590 mg/kg²⁾

：マウス（腹腔）LD₅₀：2277 mg/kg²⁾

α-ヨノン：マウス（腹腔）LD₅₀：2277 mg/kg¹⁾²⁾

〔用途〕³⁾

β-ヨノン：香料（香水、化粧品、洗剤）

α-ヨノン：香料（香水、化粧品、洗剤）

出典：

1) SIGMA-ALDRICH(JAPAN) MSDS

2) 和光純薬工業 MSDS

3) 平成 18 年度標準技術集「香料」

(http://www.jpo.go.jp/shiryousonota/hyoujun_gijutsu/kouryou/3-1-1.pdf)

§1 分析法

(1) 分析法の概要

水質試料を固相カートリッジに通水し、抽出する。これをメタノール/精製水 (1:1, v/v) で洗浄した後、十分に乾燥し、アセトンで溶出する。溶出液を窒素気流下で濃縮し、シリンジスパイク内標準（以下「内標準」という）を加え、アセトンで定容後、GC/MS-SIM で測定する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

β-ヨノン

：シグマ-アルドリッチ製 CAS 79-77-6 96%

α -ヨノン	: 東京化成製 CAS 127-41-3 90%
アセナフテン- d_{10}	: 和光純薬工業製 環境分析用 98.0%
アントラセン- d_{10}	: シグマ-アルドリッチ製 98+atom%D
ベンゾフェノン- d_{10}	: 関東化学製 環境分析用
アセトン 5000	: 関東化学製 残留農薬試験用
メタノール	: 関東化学製 LC/MS 用 (注1)
精製水	: 超純水製造装置 (Milli-Q、ミリポア製) により 精製された水 (注2)
固相カートリッジ	: Waters 製 Oasis HLB Plus
イオン交換カートリッジ	: GL サイエンス製 InertSep SlimJ PRS 500 mg
イオン交換カートリッジ	: GL サイエンス製 InertSep SlimJ SAX 500 mg

【標準液の調製】

〔標準液〕

β -ヨノンの標準品を正確に 10.0 mg 量り取り、アセトンで 100 mL として、100 $\mu\text{g/mL}$ の標準原液を調製する。 α -ヨノンの標準品を正確に 10.0 mg 量り取り、アセトンで 100 mL として、100 $\mu\text{g/mL}$ の標準原液を調製する。

〔内標準液〕

アセナフテン- d_{10} の標準品を正確に 10.0 mg 量り取り、アセトンで 100 mL として、100 $\mu\text{g/mL}$ の内標準原液を調製する。内標準原液をアセトンで正確に希釈して 1.00 $\mu\text{g/mL}$ の内標準液を調製する。さらに、アセトンで正確に希釈し、アセナフテン- d_{10} 10.0 ng/mL の試料添加用の内標準液を調製する。なお、環境水では、同一の測定質量数を持つ夾雑物が存在することも考えられるため、アントラセン- d_{10} 、ベンゾフェノン- d_{10} も同様に調製 (各々、内標準液濃度は 0.500 $\mu\text{g/mL}$ となるように混合) すると良い。

〔検量線用標準液〕

β -ヨノン標準原液及び α -ヨノン標準原液をそれぞれアセトンで 100 倍に希釈した後、混合して段階的にアセトンで希釈して 0.500~100 ng/mL の混合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アセナフテン- d_{10} が 10.0 ng/mL (アントラセン- d_{10} 、ベンゾフェノン- d_{10} は 5.0 ng/mL とする) の濃度になるように内標準液を添加する。

【器具】

ガラス繊維ろ紙(GA100)、減圧ろ過用フィルターホルダー (ADVANTEC:

KGS-47、NRK:セパロートベース 55-BS 等、使用の都度洗浄できるもの)、Sep-Pak コンセントレーター、吸引マニホールド、試料採取瓶 (褐色、アセトンで洗浄し、乾燥して用いる)

(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)における「試料の採水及び検体の調製等」に従う。試料はアセトン等で洗浄した褐色ガラス製容器に採取する。試料は、りん酸を加えて pH 約 4.0 とし、試料 200 mL につき硫酸銅(II)五水和物 0.2 g を加えて溶解し、冷暗所に保存して採水後 7 日以内 (海水は 3 日以内) に分析する。採水後 3 日以内に分析できない海水は、りん酸及び硫酸銅(II)五水和物は添加せず、試料 200 mL につきピロガロール 0.2 g を加えて溶解し、冷暗所に保存して採水後 7 日以内に分析を行う (注 3)。

【試料の前処理及び試験液の調製】

水質試料 200 mL をガラス繊維ろ紙 (GA100) で吸引ろ過する (注 4)。ろ液をアセトン 10 mL、精製水 10 mL で順次コンディショニングした固相カートリッジ (Oasis HLB) に 20 mL/min 程度で通水する。通水後、メタノール/精製水(1:1, v/v) 10 mL で洗浄する。間隙水を除去し、固相カートリッジに窒素ガスを通して十分乾燥 (60 分程度) する。乾燥後、固相カートリッジに、別にあらかじめアセトン 10 mL でコンディショニングしたイオン交換カートリッジ (InertSep SlimJ PRS (中段)、InertSep SlimJ SAX (下流側)) を溶出側 (順方向) に連結し (注 5)、アセトン 10 mL で溶出する (注 6)。溶出液を窒素気流下で 1 mL 程度まで濃縮し、内標準液 (10.0 ng/mL) 1.00 mL を加えた後、さらに窒素気流下で 1 mL 以下まで濃縮し、アセトンで 1 mL に定容し、試験液とする。

【空試験液の調製】

試料水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、得られた試験液を空試験液とする。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

GC/MS 機器	: GC:Agilent 製 6890、MS:JEOL 製 JMS-AMSUN
カラム	: Agilent 製 J&W DB-FFAP (30 m×0.32 mm, 0.25 μm)
昇温条件	: 50°C (1min) → 15°C/min → 250°C(8.67min)

2016(H28)調査において、対象物質のピークが測定条件が原因でピーク割れを起こしている可能性が考えられる事例があった。再測定を依頼し、その結果1本のピークとして検出され、ピーク形状・保持時間及びI/Q等定量結果に問題ないことを確認された。分析機器、モニターイオン等を変更する際、十分に測定条件の確認を行うておく必要がある。(2017(H29)精査等検討会コメント)

注入法	: スプリットレス (パージ開始時間 : 1.0 min)
注入口温度	: 250°C
キャリアーガス	: He (1.0 mL/min)、定流量モード
注入量	: 2 µL
インターフェース温度	: 250°C
イオン源温度	: 230°C
イオン化法	: EI
イオン化電流	: 300 µA
イオン化電圧	: 70 eV
測定モード	: SIM
モニターイオン	: β-ヨノン <i>m/z</i> 177 (定量用)、 <i>m/z</i> 178 (確認用) : α-ヨノン <i>m/z</i> 121 (定量用)、 <i>m/z</i> 93 (確認用) : アセナフテン- <i>d</i> ₁₀ <i>m/z</i> 164 : アントラセン- <i>d</i> ₁₀ <i>m/z</i> 188 : ベンゾフェノン- <i>d</i> ₁₀ <i>m/z</i> 110

〔検量線〕

検量線用標準液 2 µL を GC/MS に注入し、対象物質と内標準物質との濃度比及び得られた対象物質と内標準物質との面積比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 2 µL を GC/MS に注入して分析する。得られた物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

〔濃度の算出〕

試料水中濃度 C (ng/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の量 (ng)

(= 添加する内標準の濃度 (ng/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。

$$Q = 10.0 \text{ (ng)}$$

(= 添加内標準の濃度 (10.0 ng/mL) × 添加内標準の容量 (1.00 mL))

$$V = 0.200 \text{ (L)}$$

即ち、

$$C = R \times 50.0 \text{ (ng/L)}$$

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 7)

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)
β-ヨノン	0.082	0.20	1.0	0.41
α-ヨノン	0.10	0.20	1.0	0.52

〔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 8)。

表 2 MDL 及び MQL 算出の結果

物質名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
β-ヨノン	0.20	1.0	2.4	6.3
α-ヨノン	0.20	1.0	2.0	5.1

注 解

(注 1) 残留農薬試験用 (5000 倍) でも問題ないと思われる。

(注 2) 精製水から検出される場合は使用直前に LC-Pak を通して採水する。

(注 3) 海水は保存性が悪いため、採水後 3 日以内に分析できない場合は、pH4.0-硫酸銅処理ではなくピロガロール添加処理とする。ピロガロール添加試料は経日と共に褐色が濃くなり、沈殿物も生じるため前処理時にろ過をする。保存日数が短く沈殿物もあまり生じていなければ、ろ過は不要である。

ピロガロールを添加した試料を保存した後の抽出試験液は、濃橙色に

着色することが多く、測定機器を汚す恐れがあるので使用後は十分に洗淨する。

- (注 4) 浮遊物質量が少なく、固相抽出の際、固相カートリッジに目詰まりしなければ、ろ過操作は省いて構わない。
- (注 5) 上側から、リザーバー、Oasis HLB、InertSep SlimJ PRS 及び InertSep SlimJ SAX の順番で接続したものを吸引マニホールドに接続する。InertSep SlimJ PRS 及び InertSep SlimJ SAX はアセトンでコンディショニング後、アセトンを抜ききって接続する。
溶出液に着色が無く、夾雑物も測定に影響しなければ、InertSep SlimJ PRS 及び InertSep SlimJ SAX の接続はしなくてよい。
- (注 6) 溶出時の受器壁面の付着物は、アセトンで濃縮した後（残量 1～2 mL 程度時）に少量のアセトンで流し、合わせて濃縮を続ける。
- (注 7) 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、以下の表 3 のとおり算出した。測定時の代表的なクロマトグラムを図 1 及び図 2 に示す。

表 3 IDL の算出結果

対象物質名	β -ヨノン	α -ヨノン
試料量 (L)	0.200	0.200
最終液量 (mL)	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.500	0.500
装置注入量 (μ L)	2.0	2.0
結果 1 (ng/mL)	0.812	0.774
結果 2 (ng/mL)	0.776	0.794
結果 3 (ng/mL)	0.787	0.755
結果 4 (ng/mL)	0.819	0.822
結果 5 (ng/mL)	0.821	0.801
結果 6 (ng/mL)	0.813	0.757
結果 7 (ng/mL)	0.838	0.758
平均値 (ng/mL)	0.8094	0.7809
標準偏差 (ng/mL)	0.0211	0.0269
IDL (ng/mL)*	0.082	0.10
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.41	0.52
S/N 比	23	11
CV (%)	2.6	3.4

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

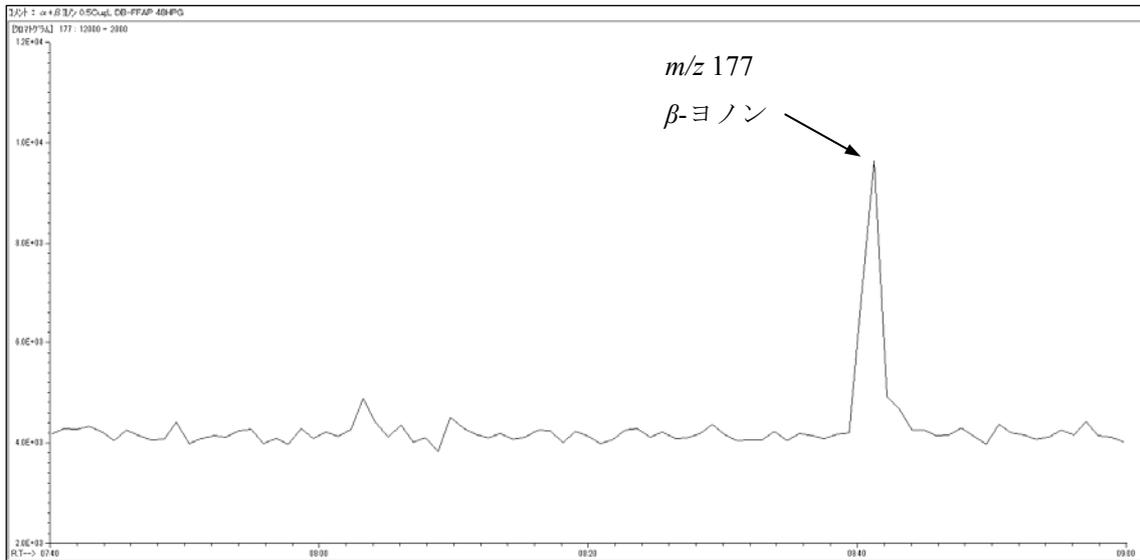


図1 β -ヨノン IDL 測定時 (0.500 ng/mL) のクロマトグラム

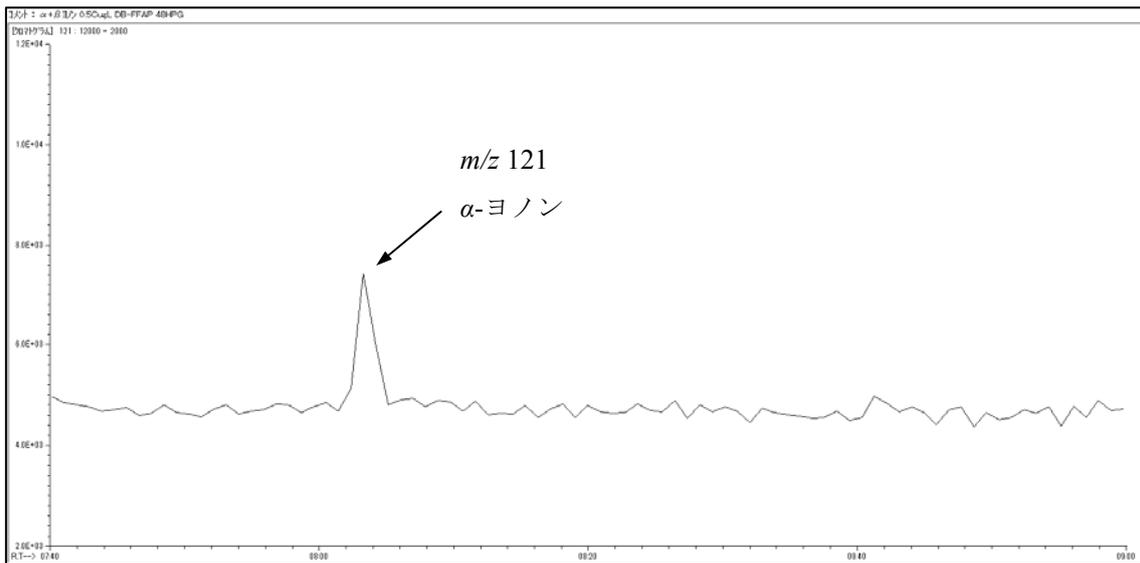


図2 α -ヨノン IDL 測定時 (0.500 ng/mL) のクロマトグラム

(注 8) 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)に従い、表 4 のとおり算出した。また図 3 及び図 4 に MDL 測定時の代表的なクロマトグラムを示す。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	β -ヨノン	α -ヨノン
試料	河川水	河川水
試料量 (L)	0.200	0.200
標準添加量 (ng)	2.00	2.00
試料換算濃度 (ng/L)	10	10
最終液量 (mL)	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	2.0	2.0
装置注入量 (μ L)	2.0	2.0
操作ブランク平均 (ng/L)* ¹	<2.4	<2.0
無添加平均 (ng/L)* ²	<2.4	<2.0
結果 1 (ng/L)	9.73	10.2
結果 2 (ng/L)	9.55	11.2
結果 3 (ng/L)	9.51	10.4
結果 4 (ng/L)	9.28	11.0
結果 5 (ng/L)	9.85	10.7
結果 6 (ng/L)	11.2	10.4
結果 7 (ng/L)	9.56	9.66
平均値 (ng/L)	9.809	10.51
標準偏差 (ng/L)	0.627	0.510
MDL (ng/L)* ³	2.4	2.0
MQL (ng/L)* ⁴	6.3	5.1
S/N 比	33	22
CV (%)	6.4	4.9

*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=7)

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

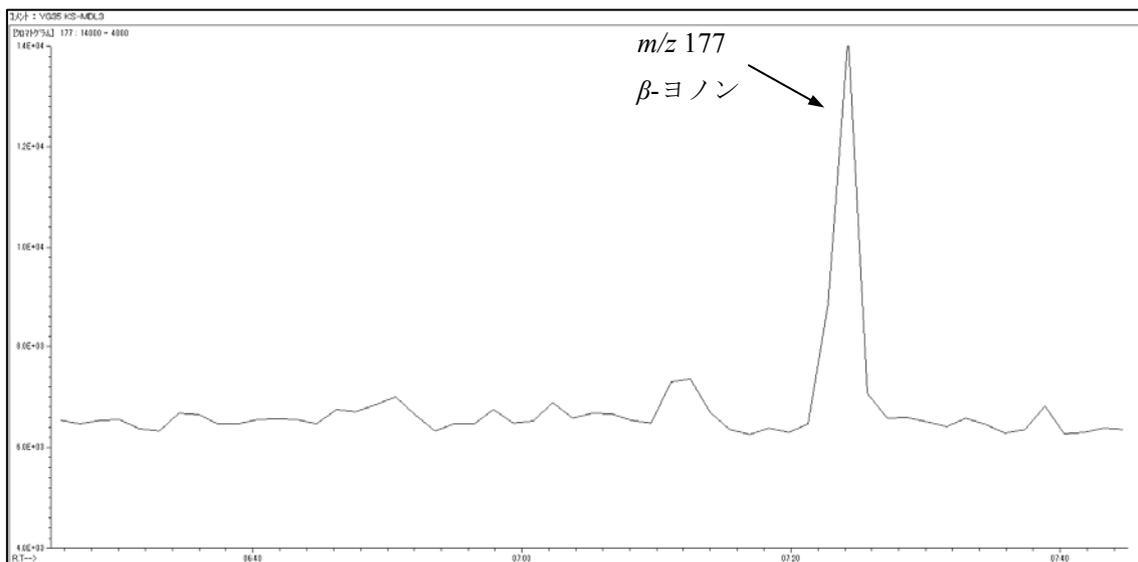


図3 β -ヨノン MDL 測定時のクロマトグラム

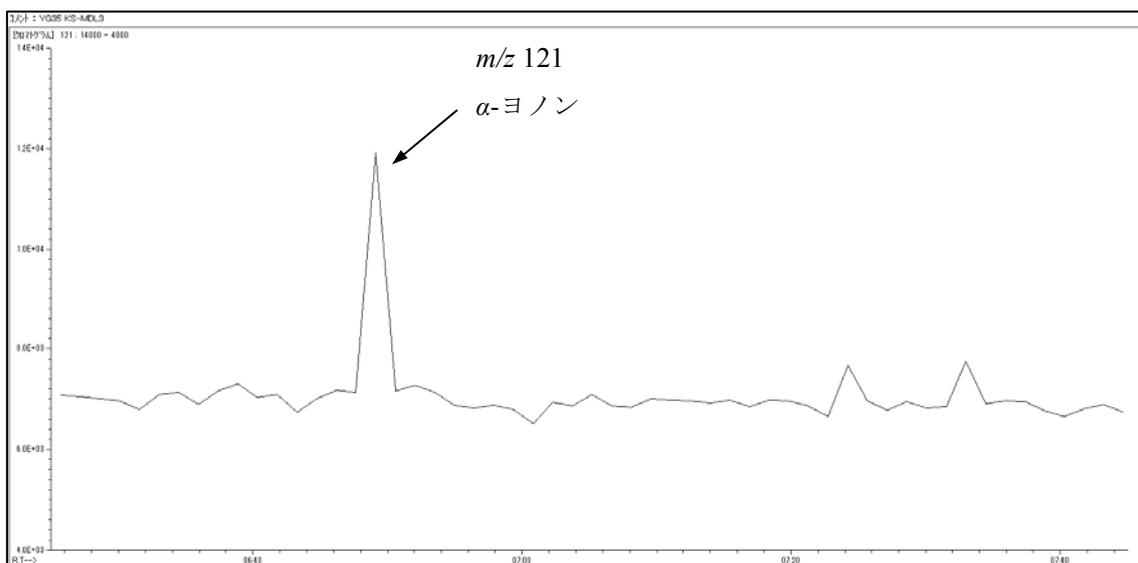


図4 α -ヨノン MDL 測定時のクロマトグラム

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図5に示す。

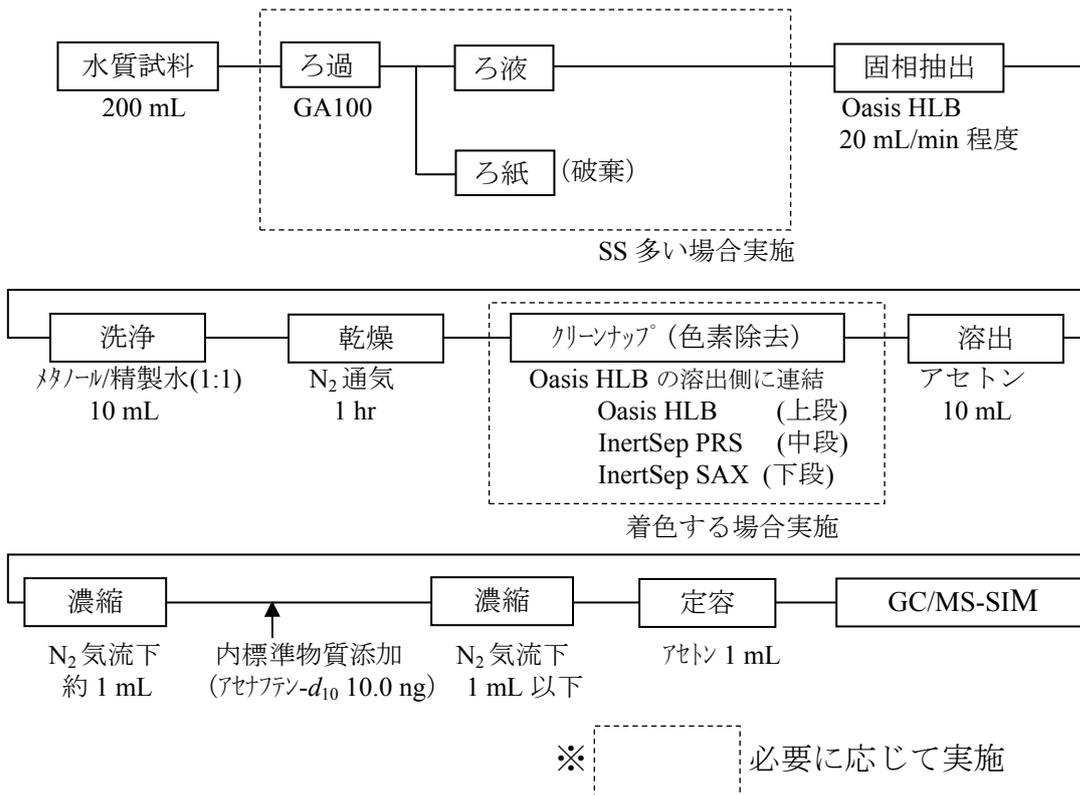


図5 分析法のフローチャート

[検量線]

β -ヨノンの検量線を図6に、検量線作成用データを表5に示す。

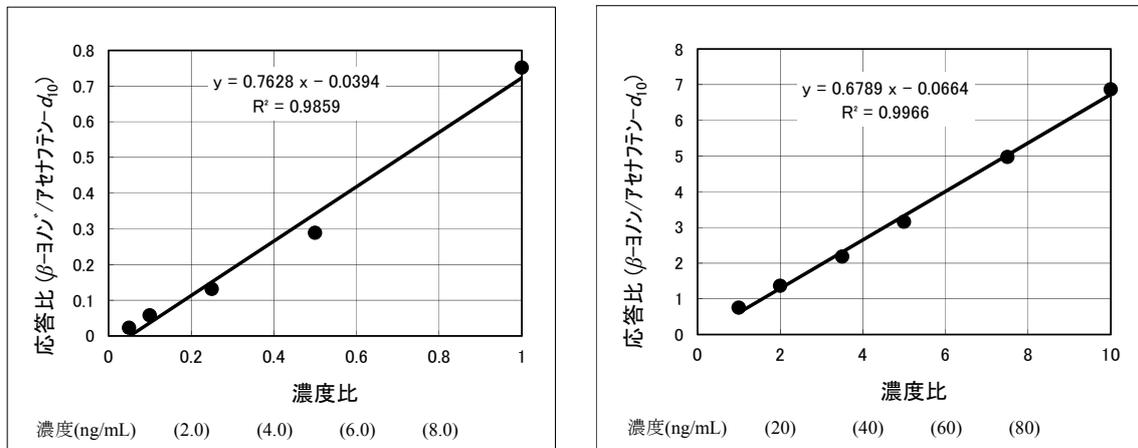


図6 β -ヨノンの低濃度及び高濃度領域の検量線
(対象物質濃度範囲：0.500~10.0 ng/L (左図)；10.0~100 ng/L (右図))

表5 検量線作成用データ (β -ヨノン)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値 (平均値)		応答比 (As/Ais) 平均値
		β -ヨノン(As) (m/z 177)	アセナフテン- d_{10} (Ais)* (m/z 164)	
0.05	0.500	17944.0	789723.7	0.02273
0.1	1.00	41467.7	720878.3	0.05751
0.25	2.50	109434.3	831468.3	0.1316
0.5	5.00	216444.7	749707.0	0.2887
1.0	10.0	548692.0	730073.0	0.7516
2.0	20.0	1050718.3	771632.3	1.362
3.5	35.0	1692429.0	776058.7	2.181
5.0	50.0	2494641.7	789742.7	3.158
7.5	75.0	3894331.0	783184.0	4.973
10	100	5457046.7	795172.3	6.863

*：内標準濃度 10.0 ng/mL

α -ヨノンの検量線を図7に、検量線作成用データを表6に示す。

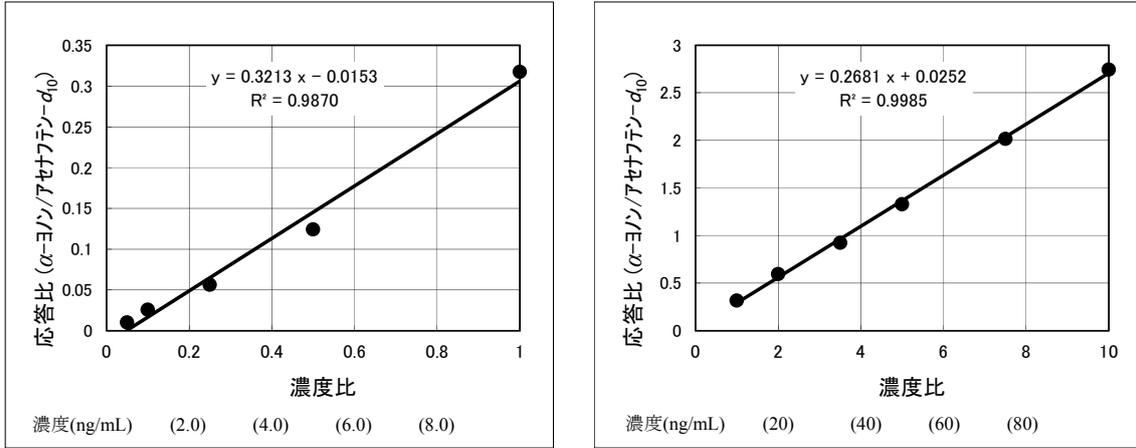


図7 α -ヨノンの低濃度及び高濃度領域の検量線
(対象物質濃度範囲：0.500～10.0 ng/L（左図）；10.0～100 ng/L（右図）)

表6 検量線作成用データ (α -ヨノン)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値 (平均値)		応答比 (As/Ais) 平均値
		α -ヨノン(As) (m/z 121)	アセナフテン- d_{10} (Ais)* (m/z 164)	
0.05	0.500	8020.3	789723.7	0.01017
0.1	1.00	18544.3	720878.3	0.02572
0.25	2.50	46950.7	831468.3	0.05647
0.5	5.00	93007.7	749707.0	0.1241
1.0	10.0	231676.3	730073.0	0.3173
2.0	20.0	459319.3	771632.3	0.5953
3.5	35.0	716980.7	776058.7	0.9239
5.0	50.0	1050164.0	789742.7	1.330
7.5	75.0	1577773.7	783184.0	2.015
10	100	2181799.3	795172.3	2.744

*：内標準濃度 10.0 ng/mL

[クロマトグラム]

β -ヨノン及び α -ヨノン標準液のクロマトグラムを図8に示す。

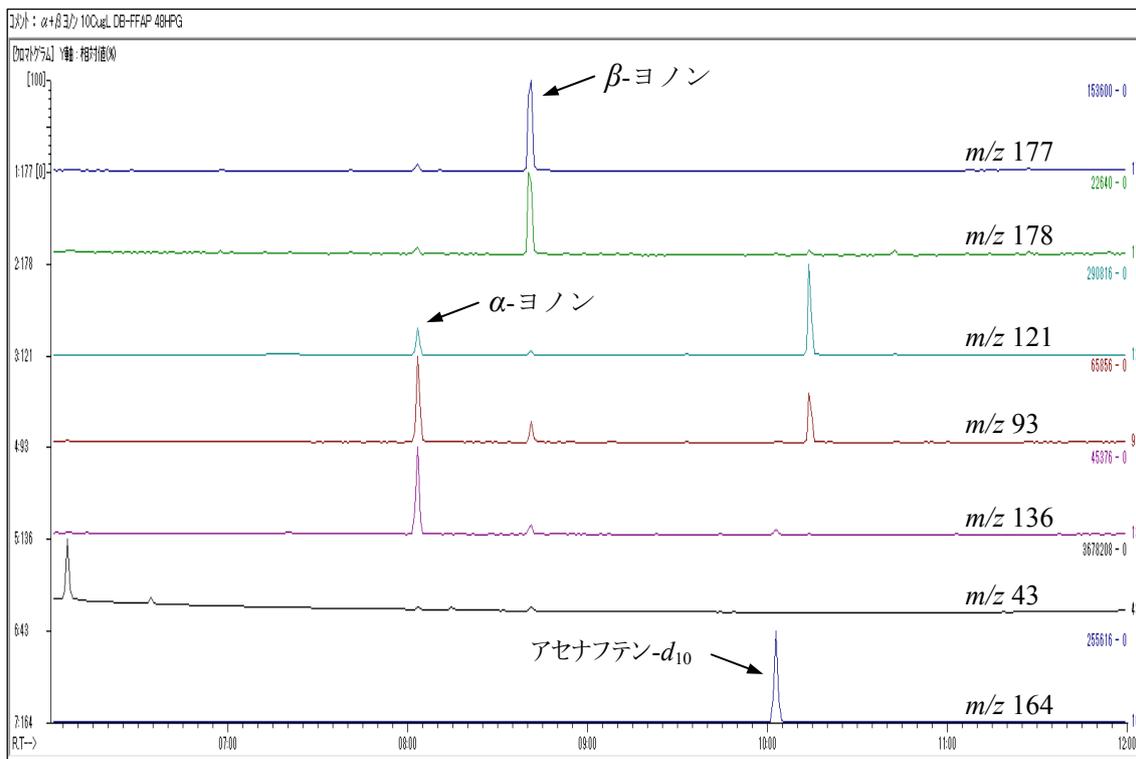


図8 β -ヨノン及び α -ヨノン標準物質のクロマトグラム (10.0ng/mL)

[マススペクトル]

α -ヨノンのマススペクトルを図9に示す。 β -ヨノンは検討に使用したCAS番号79-77-6の他、CAS番号14091-07-6の製品もある。図10にCAS番号79-77-6(シグマ-アルドリッチ製)のマススペクトルを、図11にCAS番号14091-07-6(東京化成製)のマススペクトルを示す。図10、図11を比較したところ、特に違いは見られなかった。内標準のアセナフテン- d_{10} 、アントラセン- d_{10} 及びベンゾフェノン- d_{10} のマススペクトルを図12~14に示す。

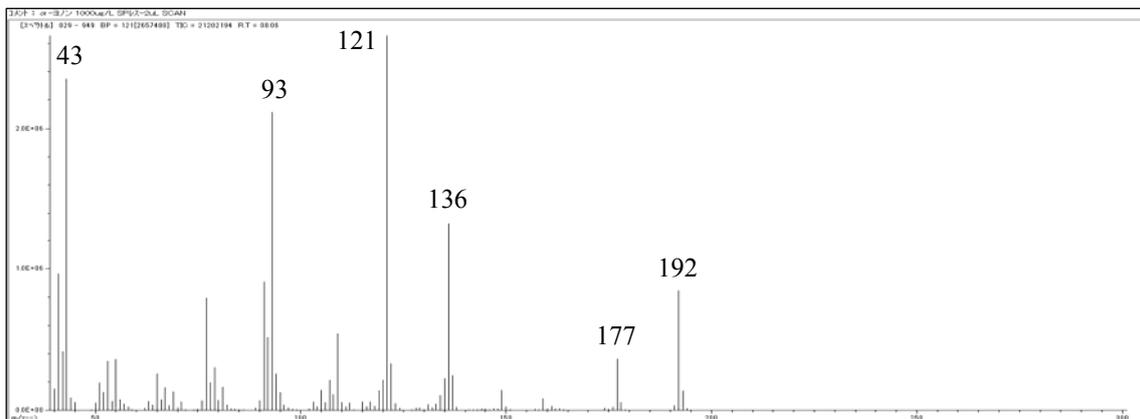


図9 α -ヨノンのマススペクトル

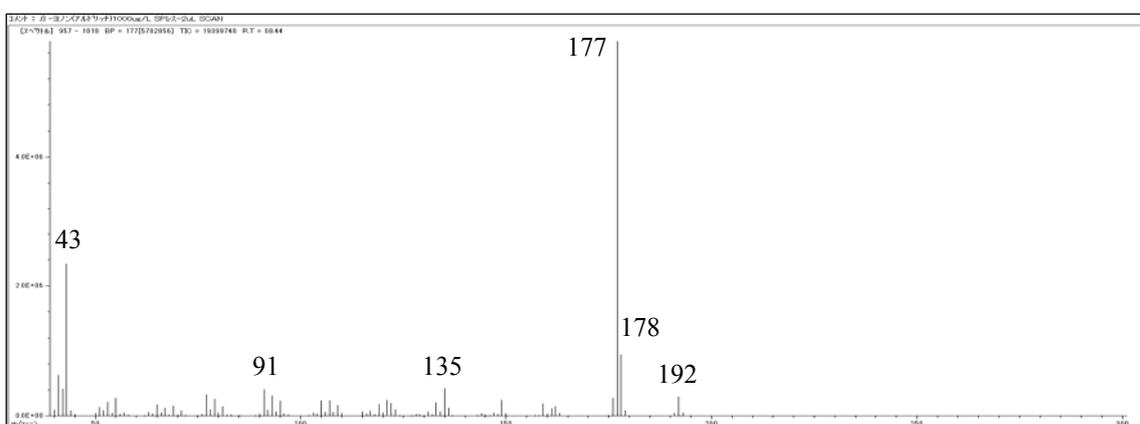


図10 β -ヨノン (CAS 79-77-6 シグマアルドリッチ) のマススペクトル

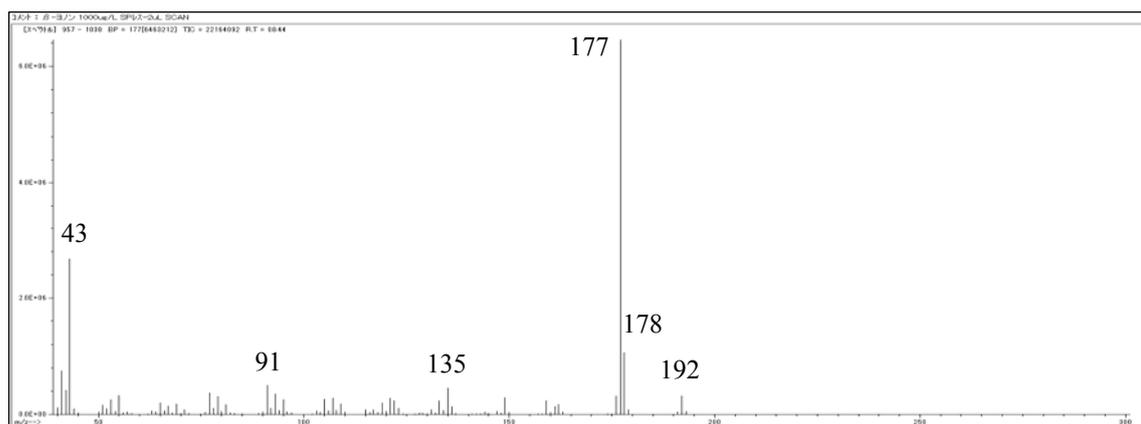


図11 β -ヨノン (CAS 14901-07-6 東京化成) のマススペクトル

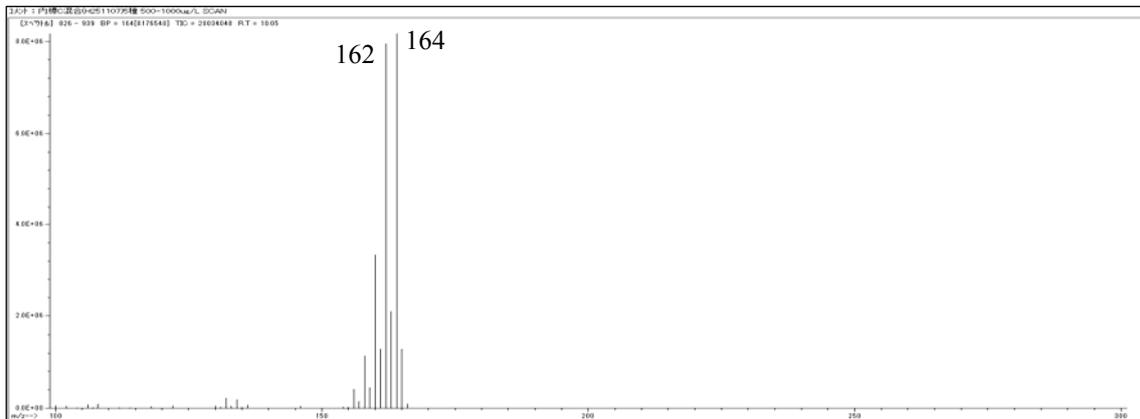


図 12 アセナフテン- d_{10} のマススペクトル

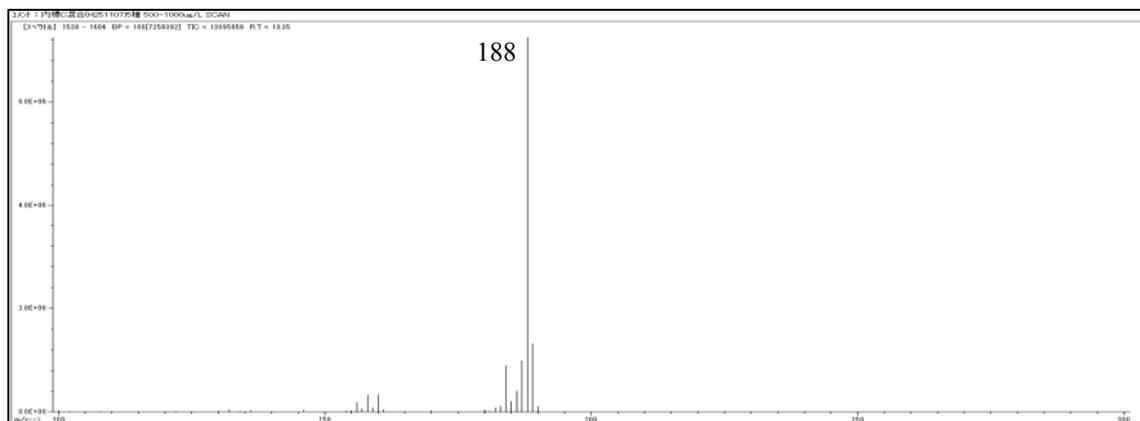


図 13 アントラセン- d_{10} のマススペクトル

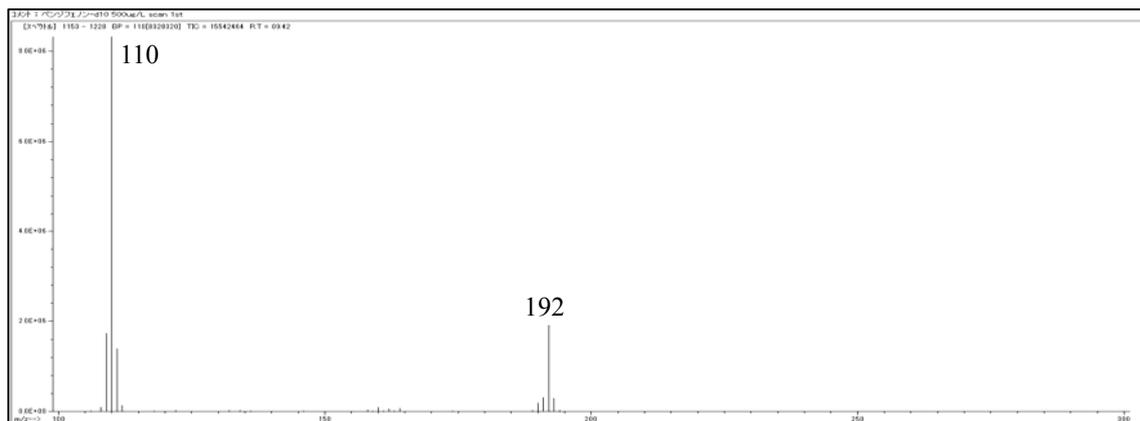


図 14 ベンゾフェノン- d_{10} のマススペクトル

〔操作ブランク〕

操作ブランクのクロマトグラムを図 15 及び図 16 に示す。

図 15 及び図 16 のとおり、操作ブランクで対象物質のピークは確認できなかった。

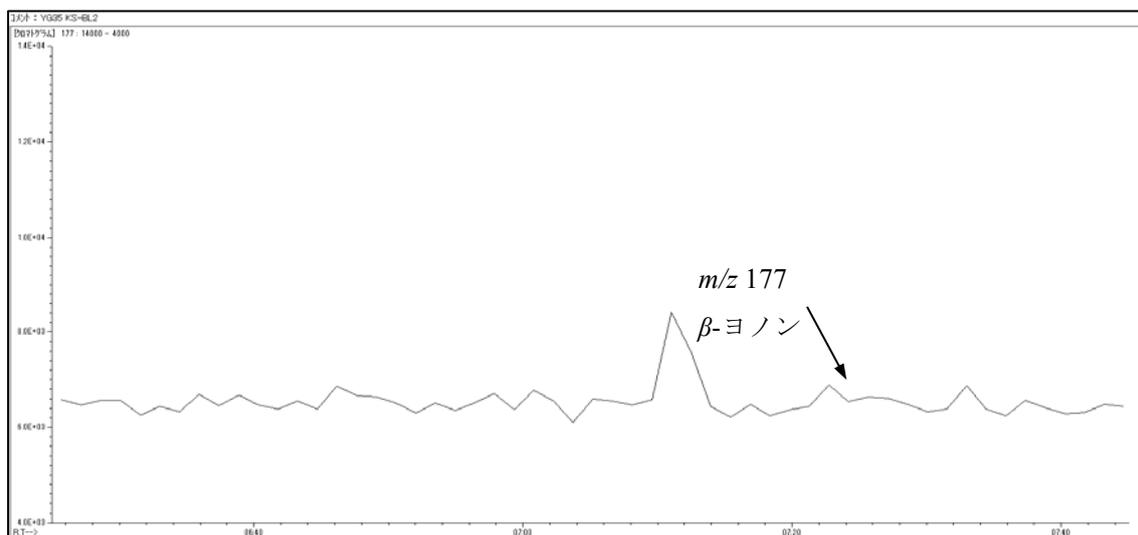


図 15 操作ブランクの β -ヨノンのクロマトグラム

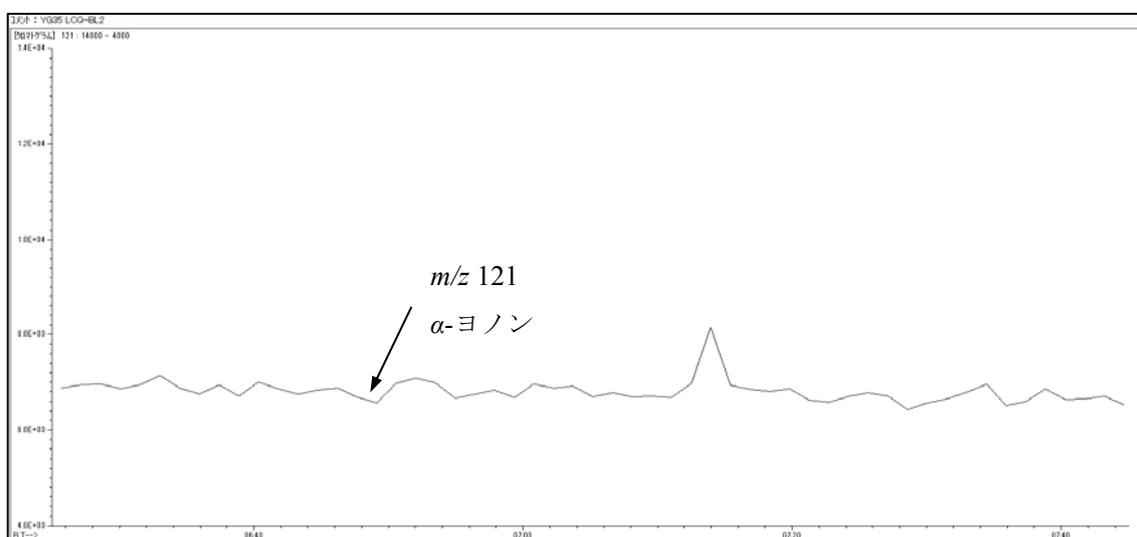


図 16 操作ブランクの α -ヨノンのクロマトグラム

〔添加回収試験①〕

精製水、河川水、海水への β -ヨノン添加回収試験結果を表 7 に、 α -ヨノン添

加回収試験結果を表 8 に示す。河川水（新川、茨戸川）及び海水は GA100 にてろ過（添加試料は添加後にろ過実施）を行った。

表 7 β -ヨノン添加回収試験結果

物質名	試料名	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
β -ヨノン	精製水	0.200	無添加	2	<2.4	—	—
		0.200	20	3	80	80	3.7
	河川水 (琴似発寒川)	0.200	無添加	2	<2.4	—	—
		0.200	20	8	88	88	4.4
	河川水 (新川)	0.200	無添加	2	<2.4	—	—
		0.200	20	2	84	84	1.9
	河川水 (茨戸川)	0.200	無添加	1	<2.4	—	—
		0.200	20	2	102	102	5.4
	海水 (室蘭)	0.200	無添加	2	<2.4	—	—
		0.200	20	2	90	90	0.3

表 8 α -ヨノン添加回収試験結果

物質名	試料名	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
α -ヨノン	精製水	0.200	無添加	2	<2.0	—	—
		0.200	20	3	98	98	2.0
	河川水 (琴似発寒川)	0.200	無添加	2	<2.0	—	—
		0.200	20	8	92	92	1.7
	河川水 (新川)	0.200	無添加	2	<2.0	—	—
		0.200	20	2	94	92	0.8
	河川水 (茨戸川)	0.200	無添加	1	<2.0	—	—
		0.200	20	2	104	104	2.4
	海水 (室蘭)	0.200	無添加	2	<2.0	—	—
		0.200	20	2	93	93	1.4

〔添加回収試験②〕

添加回収試験①時、試験液の一部は薄黄色に着色していた。このため脱色を目的に溶出時に固相カートリッジ Oasis HLB の溶出方向に InertSep SlimJ PRS

及び SAX を接続して溶出を行った。

河川水、下水へ適用して実施した β -ヨノンの試験結果を表 9 に、 α -ヨノンの試験結果を表 10 に示す。また試料は浮遊物が多かったため、ろ過を行った。

検出濃度に精製の有無による差は見られなかった。着色成分は吸着され減少（目視確認）しており必要に応じて実施とする。

表 9 PRS+SAX 使用試験結果

物質名	試料名	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	PRS +SAX	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
β -ヨノン	河川水*1 (茨戸川 A)	0.200	20	2	無	102	102	5.4
		0.200	20	2	有	107	107	2.1
	河川水*1 (茨戸川 B)	0.200	20	2	無	96	96	1.9
		0.200	20	2	有	98	98	2.9
	下水処理水*2	0.200	無添加	2	無	<2.4	—	—
		0.200	無添加	2	有	<2.4	—	—
	下水流入水*2	0.200	無添加	2	無	570	—	10
		0.200	無添加	2	有	560	—	9.4

*1：茨戸川 A と茨戸川 B は採水日が異なる

*2：下水処理水は次亜塩素酸ナトリウム溶液添加等の消毒はされていない

表 10 PRS+SAX 使用試験結果

物質名	試料名	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	PRS +SAX	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
α -ヨノン	河川水*1 (茨戸川 A)	0.200	20	2	無	104	104	2.4
		0.200	20	2	有	102	102	0.03
	河川水*1 (茨戸川 B)	0.200	20	2	無	101	101	0.08
		0.200	20	2	有	98	98	2.2
	下水処理水*2	0.200	無添加	2	無	<2.0	—	—
		0.200	無添加	2	有	<2.0	—	—
	下水流入水*2	0.200	無添加	2	無	ピークが不明確	—	—
		0.200	無添加	2	有	80	—	3.8

*1：茨戸川 A と茨戸川 B は採水日が異なる

*2：下水処理水は次亜塩素酸ナトリウム溶液添加等の消毒はされていない

〔ろ紙洗浄の検討〕

ろ過を実施した場合、ろ紙の残渣に対象物質が残存しているか確認を行った。対象物質を添加した河川水試料の「ろ液」のみの場合と、「ろ紙残渣」のメタノール洗浄液※を精製水に加えた溶液の測定結果を表 11 に示す。

ろ紙残渣のメタノール洗浄液を加えた精製水からは対象物質が検出されず、ろ液試料から約 9 割が検出されたため、ろ液のみを用いて分析を行うこととした。

※試料 500 mL をガラス繊維ろ紙 GA100 でろ過し、ろ紙残渣をメタノールを 2.5 mL×2 回で洗浄。

表 11 ろ紙残渣洗浄結果

試料名	SS (mg/L)	試料量 (L)	添加量 (ng)	種別	洗浄量 (mL)	濃縮倍率 (倍)	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)
河川水 (茨戸川)	6	0.5	50	ろ液	-	200	β -ヨノン	89.2
							17.8	
			50	残渣洗浄液 +精製水(0.5L)	メタノール 2.5 mL ×2 回	200	α -ヨノン	90.0
							18.0	
						β -ヨノン	-	
						不検出		
							α -ヨノン	-
							不検出	

〔添加回収試験時のクロマトグラム〕

添加回収試験 (HLB のみ、PRS+SAX 無) のクロマトグラムを図 17～19 に示す。

茨戸川は下水処理水の割合が多く、流れも非常に緩やかな河川であり、図 17～図 19 では夾雑物のピークも多数検出されているが、モニターイオンに影響は見られなかった。また、添加回収試験時に HLB に InertSep SlimJ PRS 及び SAX を接続したときのクロマトグラムを図 20～22 に示す。InertSep SlimJ PRS 及び SAX を接続することにより、いくつかのピーク・ノイズは消失しており、 α -ヨノン、アセナフテン- d_{10} の定量に効果は見られたが、 β -ヨノンに対しては InertSep SlimJ PRS 及び SAX を接続することで特に効果は見られなかった。ただ、測定機器対する夾雑物の負荷は減少しているものと思われる。

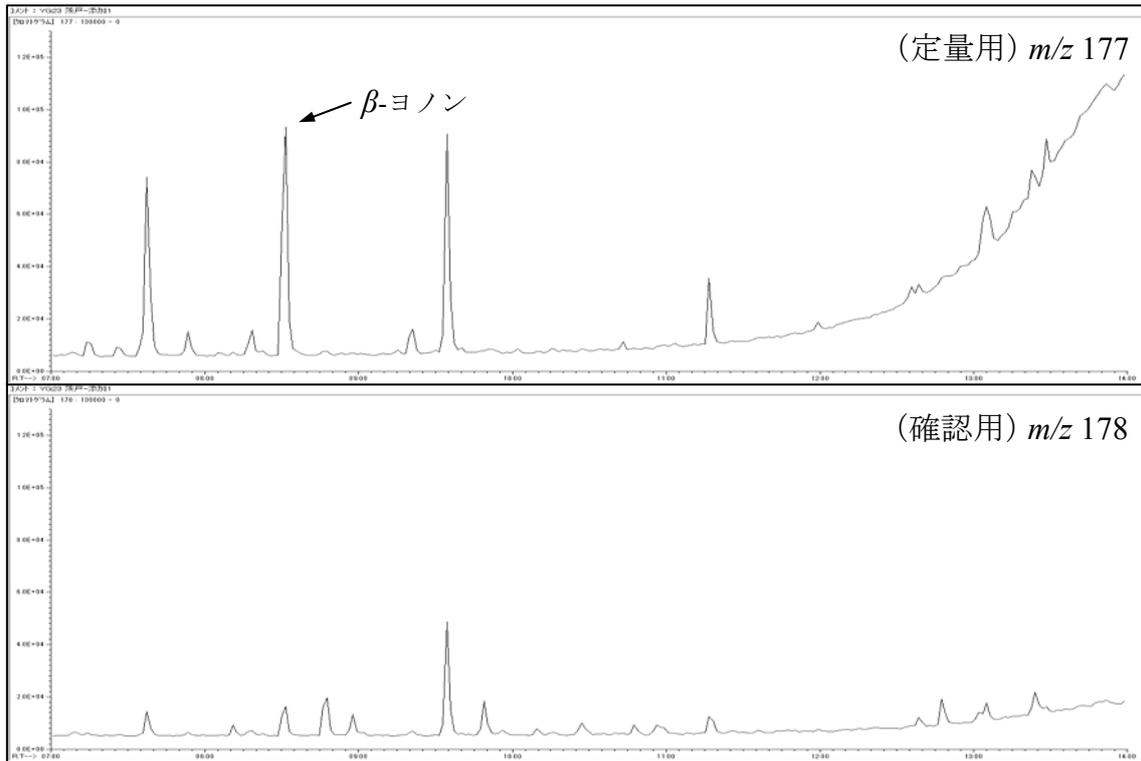


図 17 添加回収測定時のクロマトグラム (茨戸川 B、20 ng/mL)

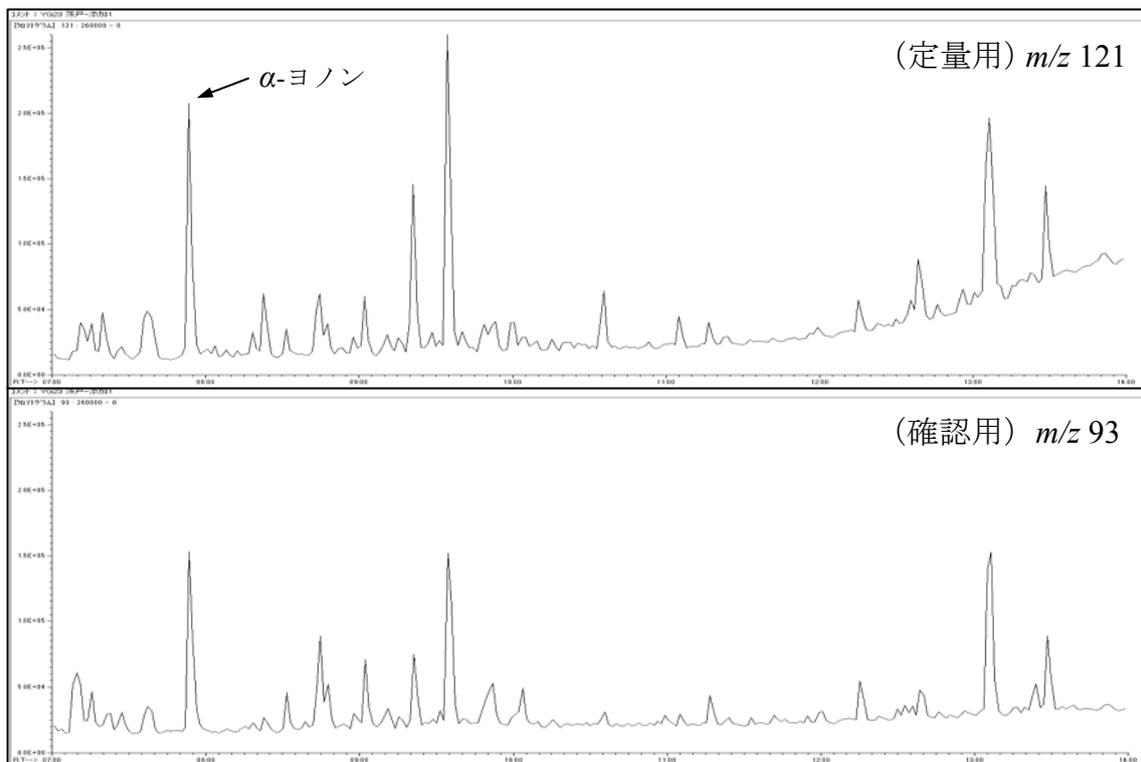


図 18 添加回収測定時のクロマトグラム (茨戸川 B、20 ng/mL)

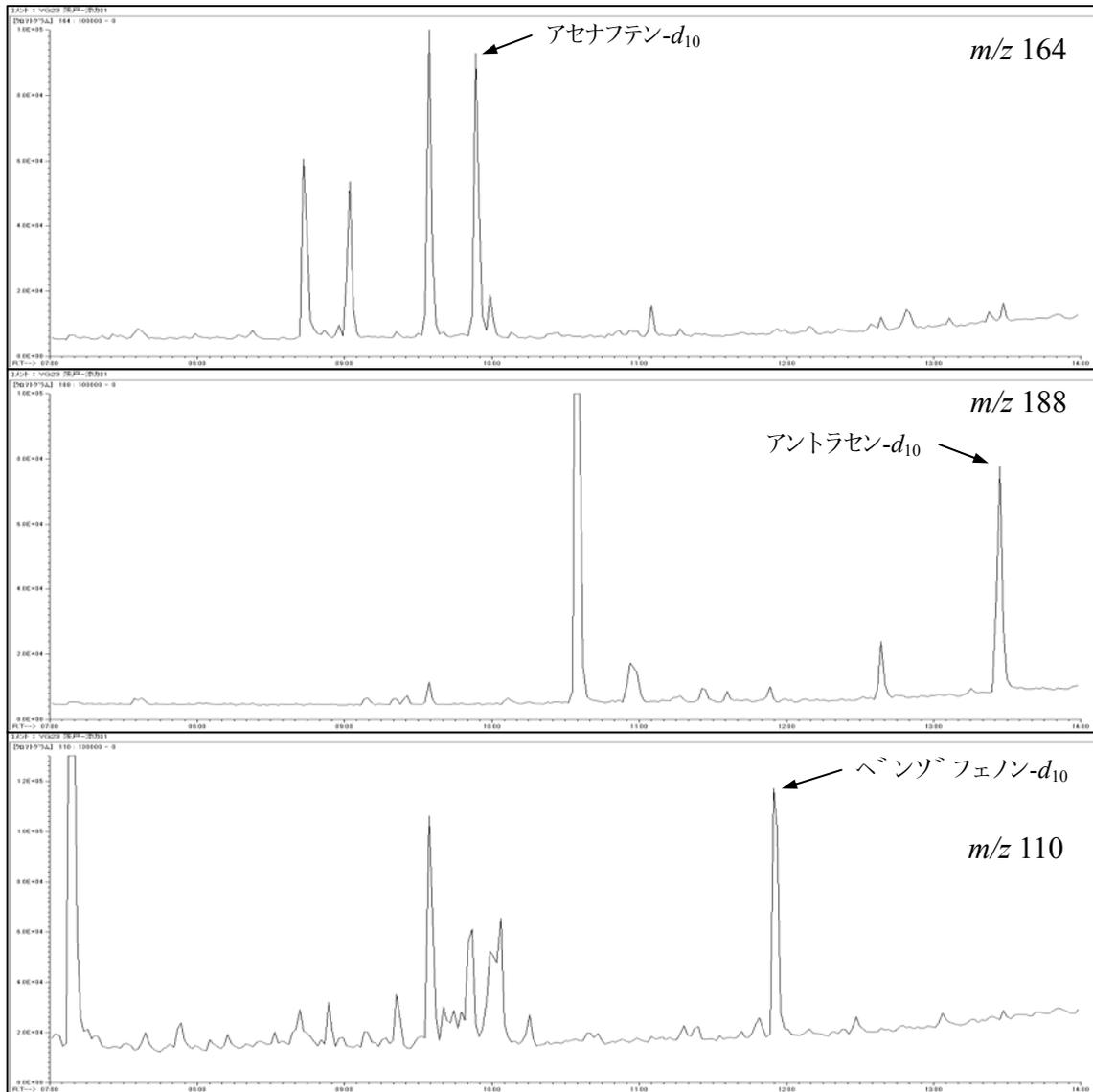


図 19 添加回収測定時の内標準物質のクロマトグラム (茨戸川 B、20 ng/mL)

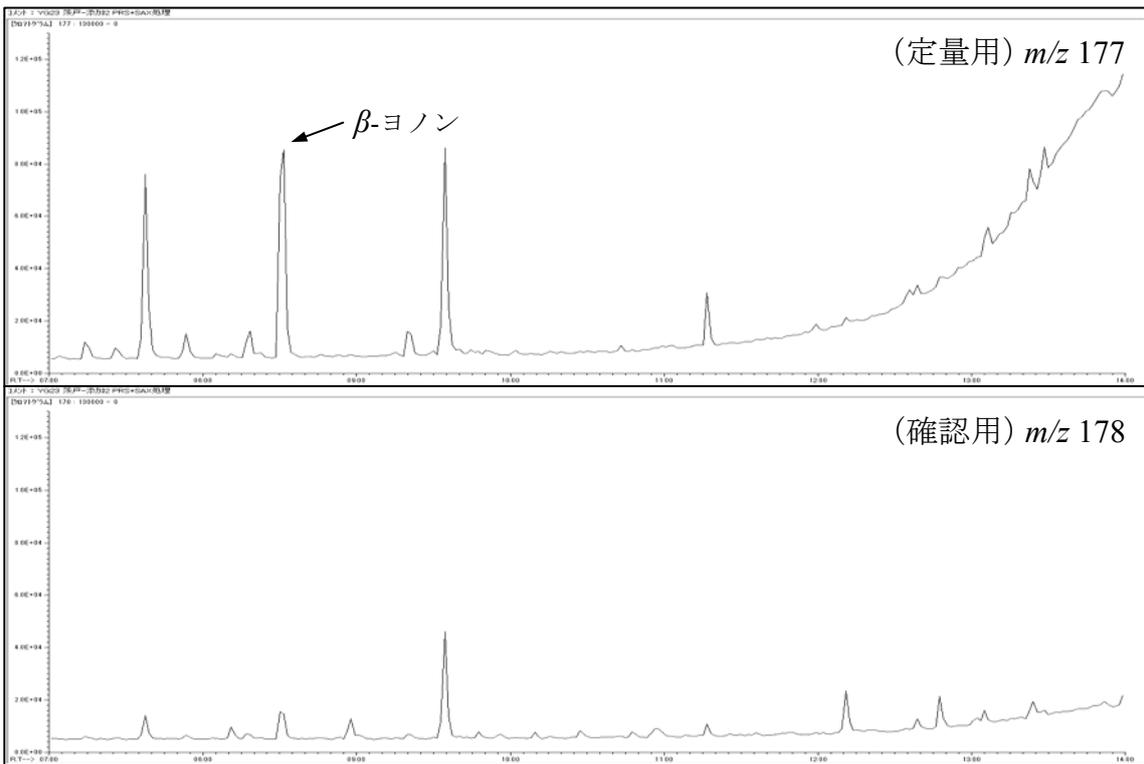


図 20 添加回収測定時のクロマトグラム (茨戸川 B、PRS+SAX 有、20 ng/mL)

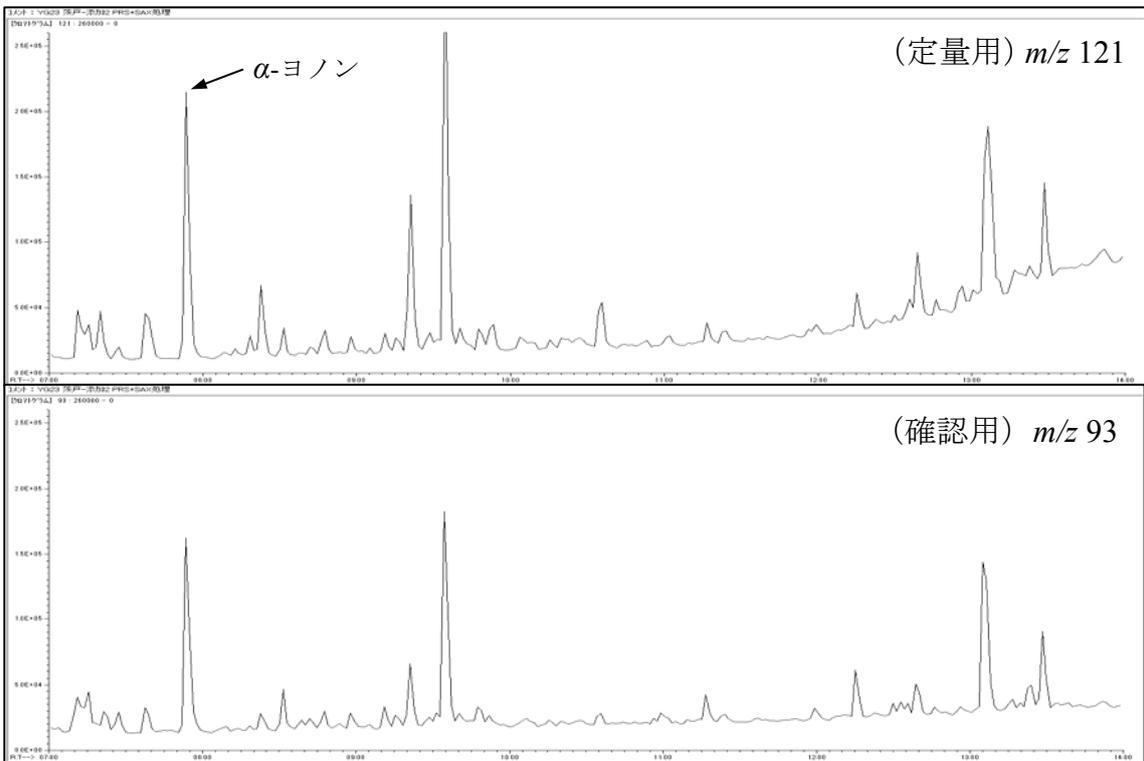


図 21 添加回収測定時のクロマトグラム (茨戸川 B、PRS+SAX 有、20 ng/mL)

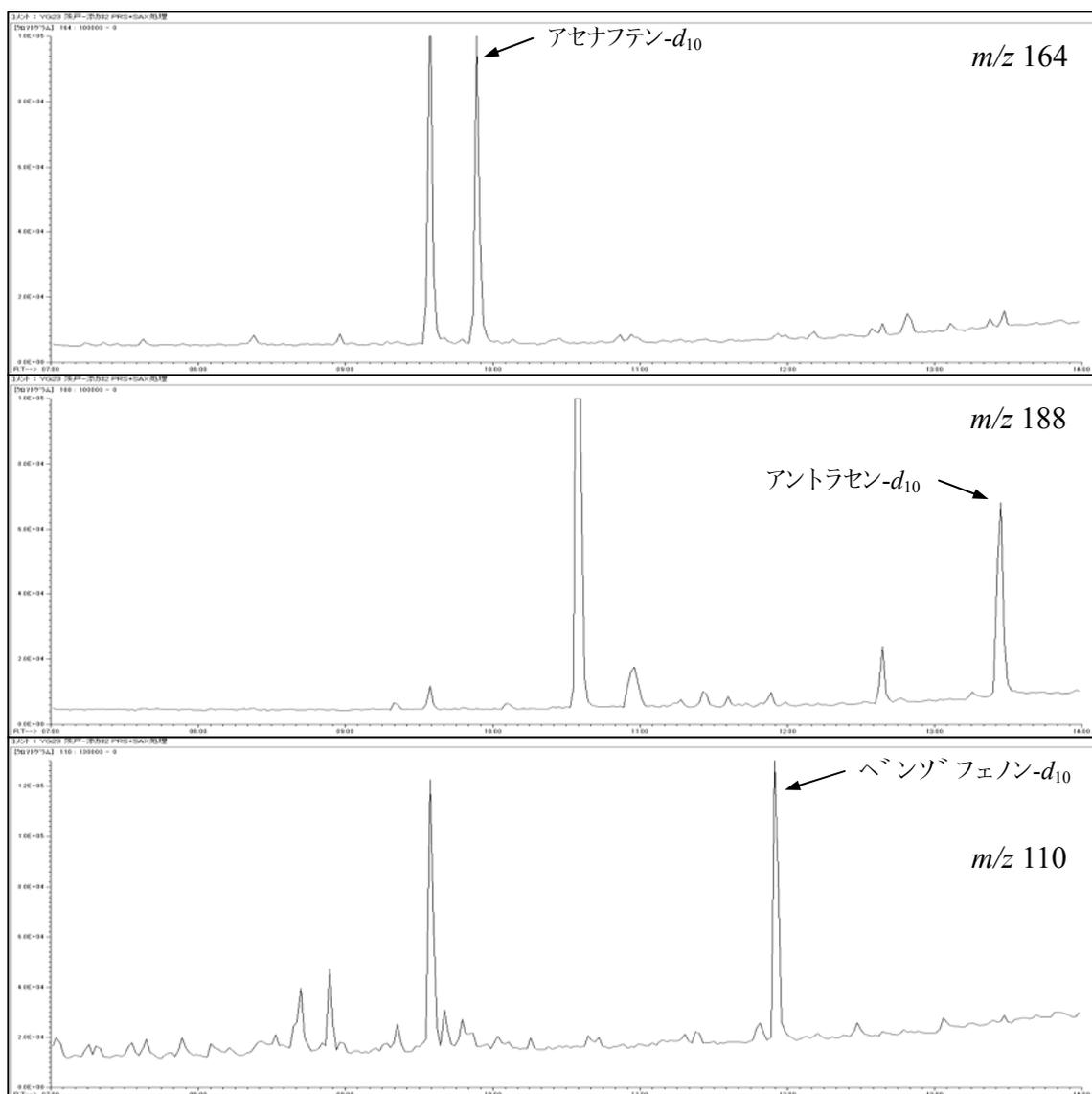


図 22 添加回収測定時の内標準物質のクロマトグラム
(茨戸川 B、PRS+SAX 有、20 ng/mL)

〔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 12 に示す。冷暗所は褐色ガラスびん、明所（室温）は透明ガラスびんにて保管した。冷暗所に保存すれば pH5.0～9.0 の範囲では特に分解は認められなかった。

表 12 分解性スクリーニング試験結果

物質名	pH ^{*1}	調製濃度 (ng/L)	検出濃度(ng/L) (残存率(%) ^{*2})		
			1 時間 放置後	7 日間放置後	
				冷暗所	明所
β -ヨノン	5	100	116(116)	107(107)	-
	7	100	115(115)	92 (92)	11 (11)
	9	100	107(107)	106(106)	-
α -ヨノン	5	100	97 (97)	97 (97)	-
	7	100	99 (99)	94 (94)	77 (77)
	9	100	105(105)	101(101)	-

*1 : pH 保持は以下の緩衝液にて行った。

pH5 (酢酸緩衝液) : 0.1 mol/L 酢酸溶液と 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム溶液を pH メーターで pH5.00 になる様に混合。

pH7 (りん酸緩衝液) : 0.1 mol/L りん酸二水素ナトリウム溶液と 0.1 mol/L りん酸水素二ナトリウム溶液を pH メーターで pH7.00 になる様に混合。

pH9 (ほう酸緩衝液) : 0.1 mol/L ほう酸溶液に pH メーターで pH9.00 になる様に 0.05 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を添加。

*2 : 調製濃度に対する検出濃度の割合

〔保存性試験〕

〔水質試料の保存性①〕

水質試料をガラスびんに入れ、暗所 5°C で保存して 1 日後と 7 日後の濃度を測定した。 β -ヨノンの結果を表 13 に、 α -ヨノンの結果を表 14 に示す。試料を未処理で冷暗所に保存した場合、7 日後の残存率が 70%以下となったため、4 種の保存処理を検討した。

河川水であれば 3 種の保存処理方法で 7 日後の残存率 70%以上を確保できたが、海水の β -ヨノンのみ「ピロガロール処理」でしか残存率 70%以上を確保できなかった。

しかし「ピロガロール処理」を行った試料の抽出液（試験液）は非常に着色しており、機器への汚染が懸念された。

2016(H28)調査において、白本では試料抽出液の保存性情報の掲載がなく、採水後7日以内に分析することとしているが、試料抽出液を118日間保存した後、測定した事例があった。当該物質の試料抽出液の保存性は6ヶ月間(冷蔵・暗所)で安定であったことが確認できるデータを他機関から入手したため、欠測とせず、調査結果は採用とした。(2017(H29)精査等検討会コメント)

表 13 β -ヨノン水質試料保存性試験結果

物質名	試料名	保存条件	保存処理*1	調製濃度 (ng/L)	検出濃度(ng/L) (残存率 (%)*2)	
					1日間	7日間
β -ヨノン	河川水 (豊平川)	暗所 5°C	無	100	94 (94)	28 (28)
			pH4/硫酸銅	100	—	82 (82)
			20%メタノール	100	—	86 (86)
			ピロガロール	100	—	79 (79)
			0.1%硝酸	100	—	58 (58)
	海水 (室蘭)	暗所 5°C	無	100	87 (87)	26 (26)
			pH4/硫酸銅	100	—	50 (50)
			20%メタノール	100	—	55 (55)
			ピロガロール	100	—	77 (77)
			0.1%硝酸	100	—	43 (43)
	下水処理水 (参考) *3	暗所 5°C	無	100	97 (97)	11 (11)
			pH4/硫酸銅	100	—	54 (54)
20%メタノール			100	—	46 (46)	
			ピロガロール	100	—	63 (63)

*1：保存処理について

pH4/硫酸銅：りん酸を加え pH 約 4.0 とし、試料 200 mL につき硫酸銅(II)五水和物 0.2 g を加え溶解させた後、冷暗所で保存。JIS K 0102 フェノール類の保存方法と同じ。

20%メタノール：試料 200 mL にメタノール 40 mL 添加した後、冷暗所で保存。なお固相抽出はメタノール添加分を増やして試料 200 mL 分（添加後試料約 240 mL）行う。

ピロガロール：試料 200 mL にピロガロール 0.2g 加えて溶解し冷暗所に保存。

0.1%硝酸：試料 200 mL に硝酸 0.2 mL 加え (pH は約 2 となる)、冷暗所に保存。なお固相抽出は中性に戻さず酸性のまま実施。

*2：調製濃度に対する検出濃度の割合

*3：試験に用いた下水処理水は次亜塩素酸ナトリウム溶液添加等の消毒はされていない。

表 14 α -ヨノン水質試料保存性試験結果

物質名	試料名	保存条件	保存処理 ^{*1}	調製濃度 (ng/L)	検出濃度(ng/L) (残存率 (%) ^{*2})	
					1 日間	7 日間
α -ヨノン	河川水 (豊平川)	暗所 5°C	無	100	90 (90)	35 (35)
			pH4/硫酸銅	100	—	79 (79)
			20%メタノール	100	—	74 (74)
			ピロガロール	100	—	79 (79)
			0.1%硝酸	100	—	83 (83)
	海水 (室蘭)	暗所 5°C	無	100	90 (90)	48 (48)
			pH4/硫酸銅	100	—	84 (84)
			20%メタノール	100	—	71 (71)
			ピロガロール	100	—	73 (73)
	下水処理水 (参考) ^{*3}	暗所 5°C	無	100	77 (77)	26 (26)
			pH4/硫酸銅	100	—	84 (84)
			20%メタノール	100	—	70 (70)
			ピロガロール	100	—	90 (90)

*1：保存処理は表 13 を参照

*2：調製濃度に対する検出濃度の割合

*3：試験に用いた下水処理水は次亜塩素酸ナトリウム溶液添加等の消毒はされていない。

[水質試料の保存性② (海水)]

海水試料について、「pH4/硫酸銅処理」及び「20%メタノール処理」を行った保存性の経日残存率を調べた。試料をガラスびんに入れ、暗所 5°C で保存して濃度を測定した。 β -ヨノンの結果を表 15 に示す。3 日以内に分析すれば、「pH4/硫酸銅処理」や「20%メタノール処理」でも 70%以上の残存率があった。

3 日以内に分析できない海水については、表 13 のとおり「ピロガロール処理」とし、7 日以内に分析を行う。

β -ヨノンについては「pH4/硫酸銅処理」と「20%メタノール処理」で保存性に大きな差は見られなかったが (10%以内の差)、 α -ヨノンについては表 14 に示すとおり、海水や下水処理水で「pH4/硫酸銅処理」の残存率が 10%以上良かったことから、保存処理は「pH4/硫酸銅処理」とした。

表 15 β -ヨノン海水試料保存性試験結果

物質名	試料名	保存処理	調製濃度 (ng/L)	検出濃度(ng/L) (残存率 (%)*)					
				調製 1hr	1 日間	2 日間	3 日間	4 日間	7 日間
β -ヨノン	海水 (石狩新港)	無	100	85 (85)	7.3 (7.3)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
		pH4/硫酸銅	100	—	92 (92)	82 (82)	71 (71)	62 (62)	54 (54)
		20%メタノール	100	—	96 (96)	93 (93)	70 (70)	54 (54)	49 (49)

* : 調製濃度に対する検出濃度の割合

[標準液の保存性]

検量線用標準液の保存性の β -ヨノンの結果を表 16 に、 α -ヨノンの結果を表 17 に示す。1 ヶ月までの保存では特に問題はなかった。

表 16 β -ヨノン標準液の保存性

物質名	保存条件	保存容器	調製濃度 (μ g/L)	検出濃度(μ g/L) (残存率(%)*)	
				7 日間	1 ヶ月間
β -ヨノン	暗所 5°C	褐色バイアル		10.3 (103)	11.2 (112)
	室温明所	褐色バイアル	10	10.9 (109)	11.2 (112)
	室温明所	透明バイアル		10.8 (108)	10.6 (106)

* : 調製濃度に対する検出濃度の割合

表 17 α -ヨノン標準液の保存性

物質名	保存条件	保存容器	調製濃度 (μ g/L)	検出濃度(μ g/L) (残存率(%)*)	
				7 日間	1 ヶ月間
α -ヨノン	暗所 5°C	褐色バイアル		9.9 (99)	10.2(102)
	室温明所	褐色バイアル	10	9.6 (96)	9.9 (99)
	室温明所	透明バイアル		9.6 (96)	9.7 (97)

* : 調製濃度に対する検出濃度の割合

〔固相カートリッジの検討〕

標準液を精製水で希釈した水溶液 (4.0 µg/L) をコンディショニングした5種類の固相カートリッジ (Sep-Pak Plus C18, PS2, Oasis Plus HLB, InertSep SlimJ PH, CH) に5 mL 添加し、超高純度窒素ガスで1時間乾燥後、溶媒5 mL 毎に溶出させた結果を表 18-1~19-5 に示す。表 18-1 及び表 19-1 より、Sep-Pak Plus PS2 及び Oasis Plus HLB であれば、固相カートリッジをメタノール/精製水(1:1,v/v) 10 mL で洗浄できる。

この2種類の固相カートリッジを用いた場合、ジクロロメタンでの回収率が一番良好ではあったが、ジクロロメタンの使用を避けるため、溶出溶媒はアセトンとした。

溶出溶媒をアセトンとした場合、表 18-4 及び表 19-4 から β-ヨノン、α-ヨノンともに Oasis Plus HLB の回収率が Sep-Pak Plus PS2 より良好であったため、固相カートリッジは Oasis Plus HLB とした。

表 18-1 β-ヨノン固相カートリッジ回収率①

溶媒	溶出量 (mL)	回収率 (%)				
		Sep-Pak Plus		Oasis	InertSep SlimJ	
		C18	PS2	HLB	PH	CH
50%メタノール	0-5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	5-10	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0
	10-15	1.1	0.0	0.0	14.1	0.0
	15-20	4.0	0.0	0.0	16.8	0.9
	合計	5.1	0.0	0.0	32.3	0.9

表 18-2 β-ヨノン固相カートリッジ回収率②

溶媒	溶出量 (mL)	回収率 (%)				
		Sep-Pak Plus		Oasis	InertSep SlimJ	
		C18	PS2	HLB	PH	CH
メタノール	0-5	74.5	85.4	65.1	50.8	48.1
	5-10	0.0	0.8	2.4	0.0	0.0
	10-15	0.0	0.4	0.8	0.0	0.0
	15-20	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
	合計	74.5	85.4	68.5	50.8	48.1

表 18-3 β -ヨノン固相カートリッジ回収率③

溶媒	溶出量 (mL)	回収率 (%)				
		Sep-Pak Plus		Oasis	InertSep SlimJ	
		C18	PS2	HLB	PH	CH
ジクロロメタン	0-5	50.9	86.7	92.7	61.2	66.2
	5-10	0.0	0.6	0.8	0.0	0.9
	10-15	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0
	15-20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	合計	50.9	87.3	94.1	61.2	67.1

表 18-4 β -ヨノン固相カートリッジ回収率④

溶媒	溶出量 (mL)	回収率 (%)				
		Sep-Pak Plus		Oasis	InertSep SlimJ	
		C18	PS2	HLB	PH	CH
アセトン	0-5	44.1	78.7	88.3	57.8	55.1
	5-10	0.9	0.0	2.5	0.4	0.6
	10-15	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0
	15-20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	合計	45.0	78.7	91.6	58.2	55.7

表 18-5 β -ヨノン固相カートリッジ回収率⑤

溶媒	溶出量 (mL)	回収率 (%)				
		Sep-Pak Plus		Oasis	InertSep SlimJ	
		C18	PS2	HLB	PH	CH
ヘキサン	0-5	0.2	82.3	83.4	0.0	0.0
	5-10	10.2	0.3	3.1	0.0	0.0
	10-15	16.5	0.0	0.0	0.0	0.0
	15-20	4.4	0.0	0.0	0.0	0.0
	合計	31.3	82.6	86.5	0.0	0.0

表 19-1 α -ヨノン固相カートリッジ回収率①

溶媒	溶出量 (mL)	回収率 (%)				
		Sep-Pak Plus		Oasis	InertSep SlimJ	
		C18	PS2	HLB	PH	CH
50%メタノール	0-5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	5-10	0.0	0.0	0.0	4.5	0.0
	10-15	2.2	0.0	0.0	29.7	0.0
	15-20	8.0	0.0	0.0	31.1	2.4
	合計	10.2	0.0	0.0	65.3	2.4

表 19-2 α -ヨノン固相カートリッジ回収率②

溶媒	溶出量 (mL)	回収率 (%)				
		Sep-Pak Plus		Oasis	InertSep SlimJ	
		C18	PS2	HLB	PH	CH
メタノール	0-5	98.8	94.8	69.6	75.3	85.8
	5-10	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0
	10-15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	15-20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	合計	98.8	94.8	71.5	75.3	85.8

表 19-3 α -ヨノン固相カートリッジ回収率③

溶媒	溶出量 (mL)	回収率 (%)				
		Sep-Pak Plus		Oasis	InertSep SlimJ	
		C18	PS2	HLB	PH	CH
ジクロロメタン	0-5	85.8	91.0	96.8	82.4	88.2
	5-10	1.0	0.6	0.7	0.0	0.8
	10-15	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0
	15-20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	合計	86.8	91.6	98.3	82.4	89.0

表 19-4 α -ヨノン固相カートリッジ回収率④

溶媒	溶出量 (mL)	回収率 (%)				
		Sep-Pak Plus		Oasis	InertSep SlimJ	
		C18	PS2	HLB	PH	CH
アセトン	0-5	81.0	81.7	91.3	86.1	75.7
	5-10	1.2	0.2	2.1	0.7	0.5
	10-15	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
	15-20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	合計	82.2	81.9	93.6	86.8	76.2

表 19-5 α -ヨノン固相カートリッジ回収率⑤

溶媒	溶出量 (mL)	回収率 (%)				
		Sep-Pak Plus		Oasis	InertSep SlimJ	
		C18	PS2	HLB	PH	CH
ヘキサン	0-5	4.3	78.7	88.6	0.0	0.0
	5-10	34.7	0.0	2.6	0.0	0.0
	10-15	24.6	0.0	0.6	0.0	0.0
	15-20	5.6	0.0	0.2	0.0	0.0
	合計	69.2	78.7	92.0	0.0	0.0

〔溶出溶媒の乾固〕

標準液を β -ヨノン、 α -ヨノンが各 2.0 $\mu\text{g/L}$ となるようにヘキサン、アセトン及びジクロロメタンで希釈し、この 5 mL を窒素ガス吹きつけで乾固させた後、内標準液を加え 1 mL として測定した結果を表 20 に示す。

標準液を α -ヨノン、 β -ヨノンが各 2.0 $\mu\text{g/L}$ となるようにヘキサン、アセトン及びジクロロメタンで希釈し、この 5 mL を窒素ガスを吹き付けて濃縮し（乾固させない）、内標準液を 1 mL 加えた後、更に 1 mL 以下まで濃縮し、1 mL にメスアップした結果を表 21 に示す。乾固させた場合は明らかに回収率が低下しており、乾固させることは適当ではない。このため溶出溶液は乾固させない様にした。

表 20 濃縮時に溶媒を乾固させた場合の回収率

希釈溶媒	物質名	調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	濃縮倍率 (倍)	条件	試験回数	回収率 (%)
ヘキサン	α -ヨノン	2.0	5	乾固	2	35.8
	β -ヨノン	2.0	5	乾固	2	39.3
アセトン	α -ヨノン	2.0	5	乾固	2	33.0
	β -ヨノン	2.0	5	乾固	2	39.8
ジクロロメタン	α -ヨノン	2.0	5	乾固	2	61.6
	β -ヨノン	2.0	5	乾固	2	66.8

表 21 濃縮時に溶媒は乾固させなかった場合の回収率

希釈溶媒	物質名	調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	濃縮倍率 (倍)	条件	試験回数	回収率 (%)
ヘキサン	α -ヨノン	2.0	5	非乾固	2	93.8
	β -ヨノン	2.0	5	非乾固	2	88.7
アセトン	α -ヨノン	2.0	5	非乾固	2	91.3
	β -ヨノン	2.0	5	非乾固	2	99.1
ジクロロメタン	α -ヨノン	2.0	5	非乾固	2	99.1
	β -ヨノン	2.0	5	非乾固	2	98.4

〔同時分析可能な物質〕

同時分析を検討した異性体（ β -イソヨノン、 α -ダマスコン、 β -ダマスコン、 γ -ダマスコン及び δ -ダマスコン）のクロマトグラムを図 31 に、マススペクトルを図 32～37 に示す。

[異性体の構造式]

分子式：C₁₃H₂₀O の異性体を図 23～30 に示す。

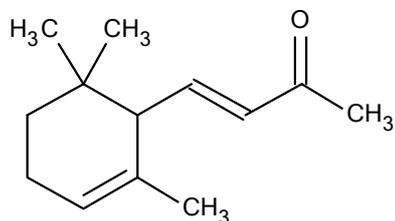


図 23 α -イオンン
(CAS 127-41-3)

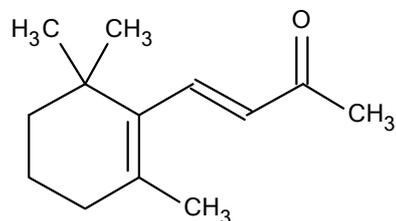


図 24 β -イオンン
(CAS 79-77-6, 14901-07-6)

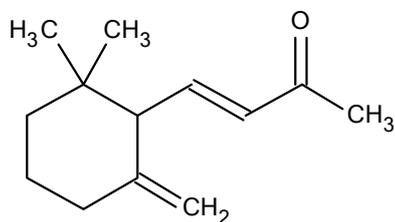


図 25 γ -イオンン (未入手)
(CAS 79-76-5)

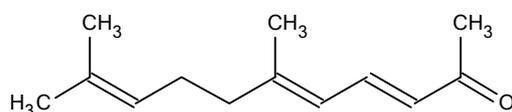


図 26 プソイドイオンン
(CAS 141-10-6)

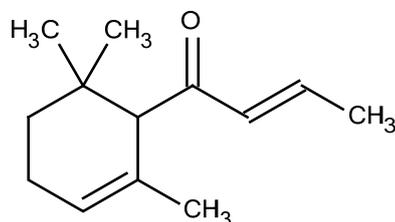


図 27 α -ダマスコン
(CAS 24720-09-0, 43052-87-5)

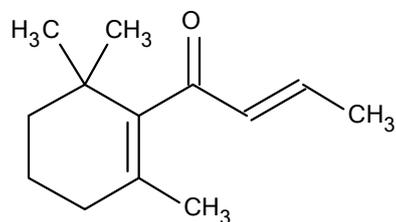


図 28 β -ダマスコン
(CAS 23726-91-2)

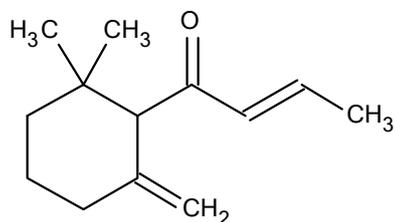


図 29 γ -ダマスコン
(CAS 35087-49-1)

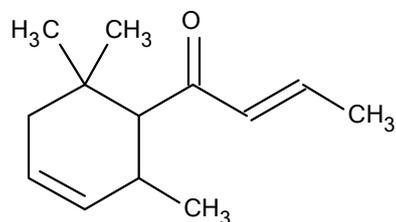


図 30 δ -ダマスコン
(CAS 57378-68-4)

[クロマトグラム]

β -ヨノン及び異性体標準液のクロマトグラムを図 31 に示す (図は横軸の時間スケールを合わせて合成したもの)。

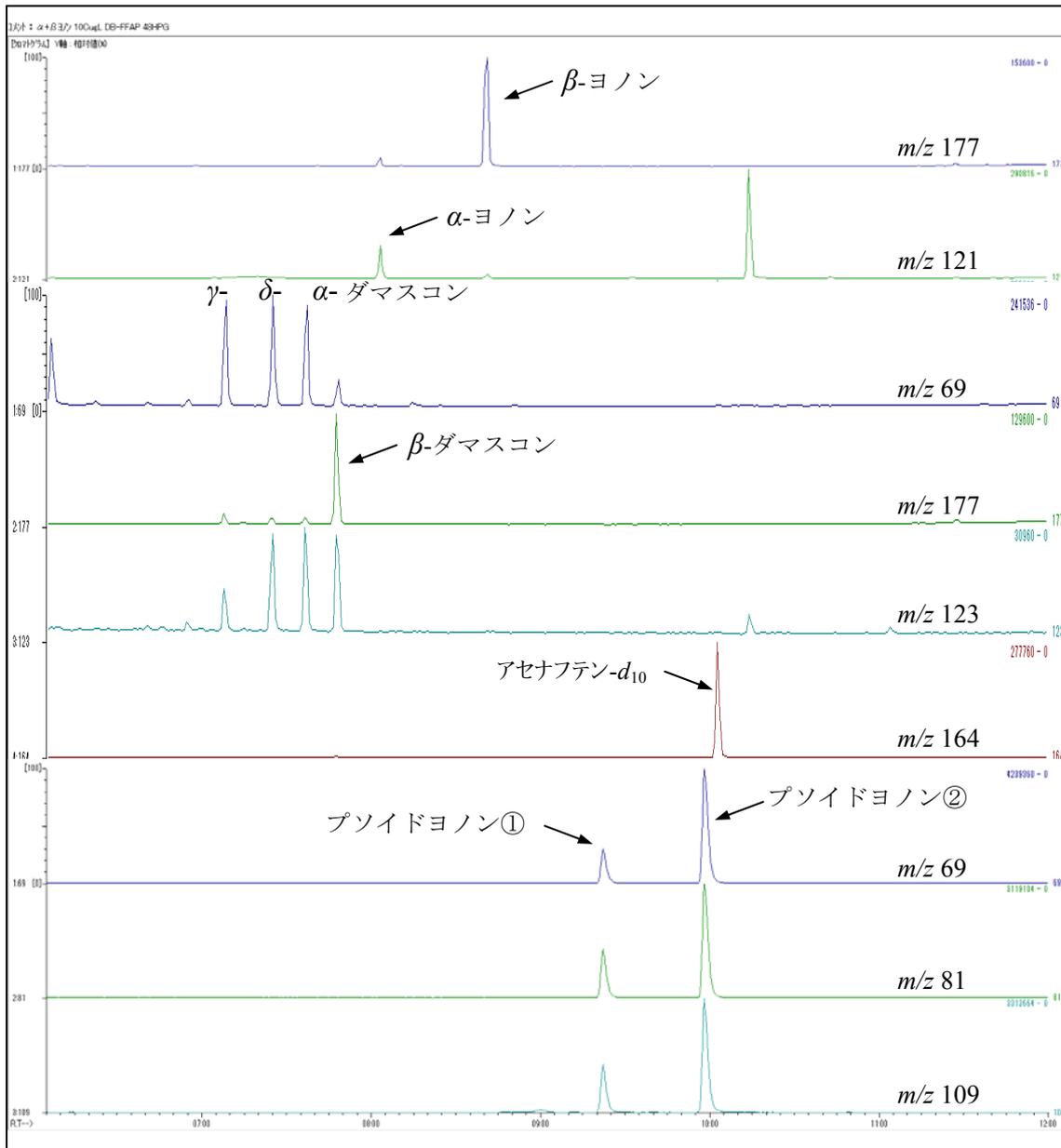


図 31 β -ヨノンと異性体及び内標のクロマトグラム(DB-FFAP)

[マススペクトル]

プソイドヨノン、 α -ダマスコン、 β -ダマスコン、 γ -ダマスコン及び δ -ダマスコンのマススペクトルを図32~37に示す。

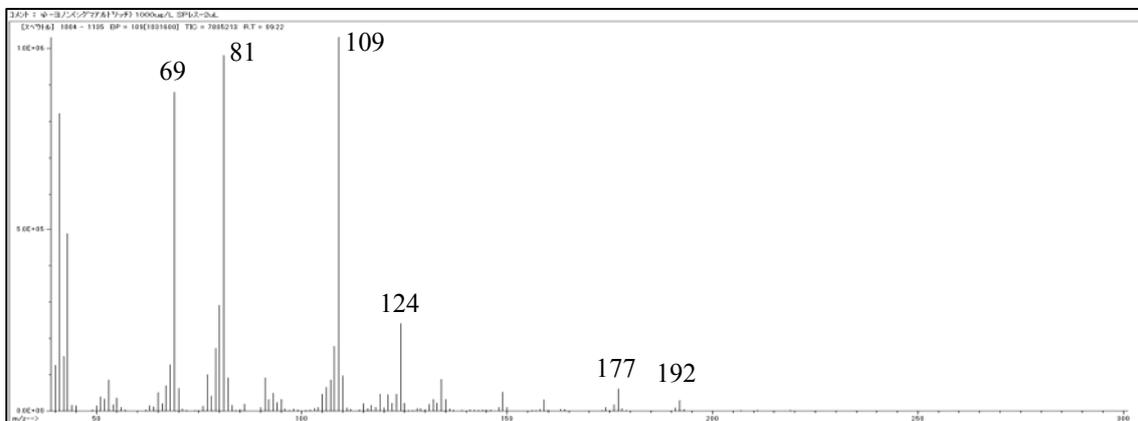


図32 プソイドヨノン①(CAS 141-10-6)のマススペクトル

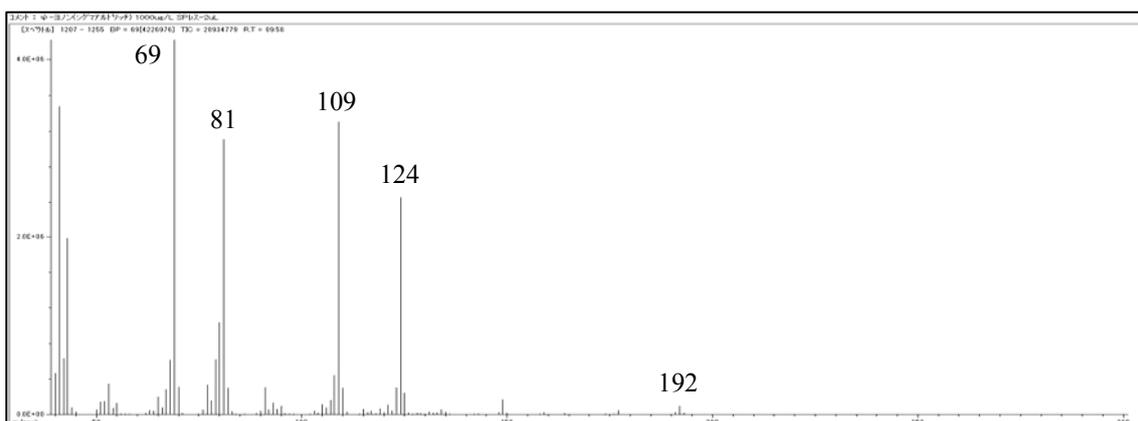


図33 プソイドヨノン②(CAS 141-10-6)のマススペクトル

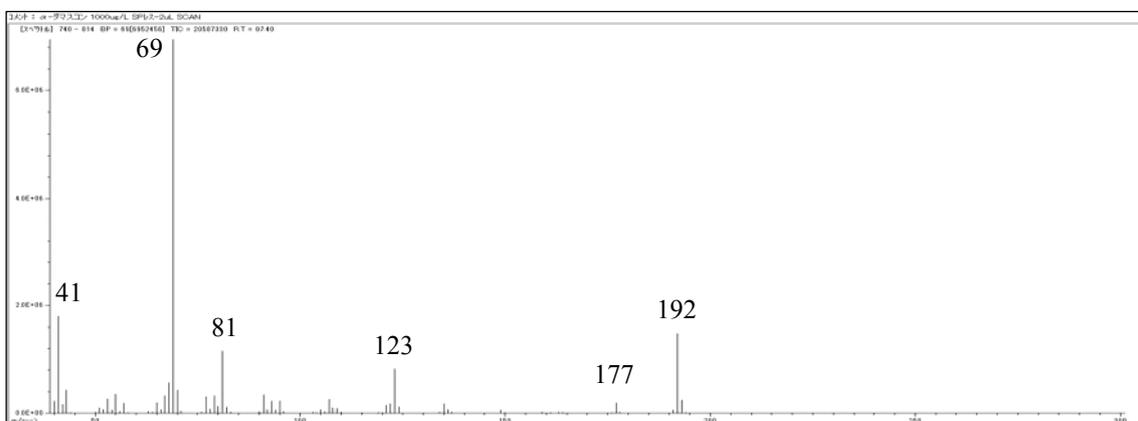


図34 α -ダマスコンのマススペクトル

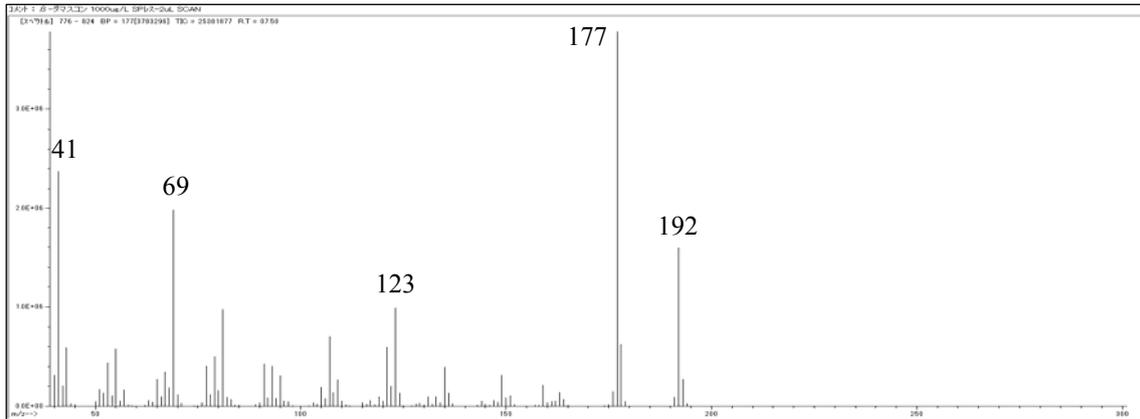


図 35 β -ダマスコンのマススペクトル

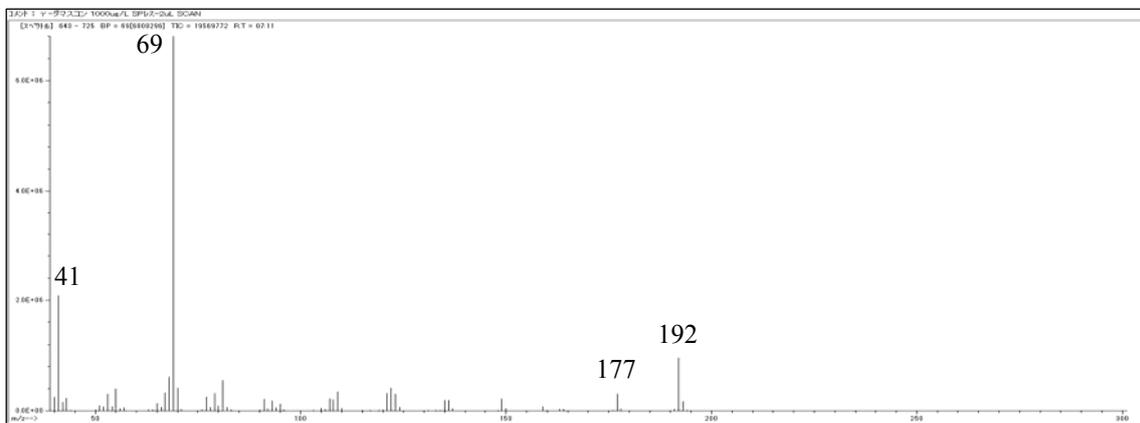


図 36 γ -ダマスコンのマススペクトル

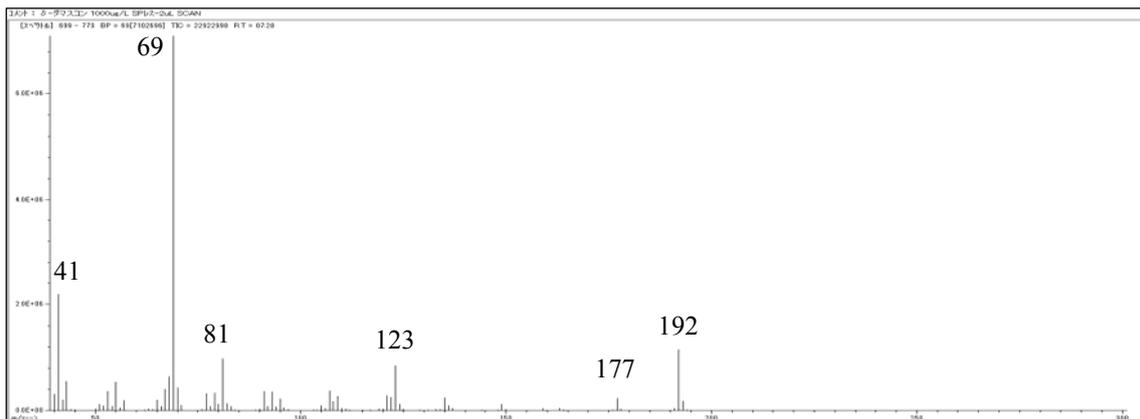


図 37 δ -ダマスコンのマススペクトル

[LC/MS/MS-APCI(+)¹の測定条件と検量線及びクロマトグラム]

LC/MS/MS-APCI(+)¹を用いた検討結果を以下に示す。

[LC 条件]

LC 機種 : Agilent 1200
カラム : GL サイエンス Inertsil ODS-3(20 mm×4.0 mm, 3 μm) +
RESTEK Ultra II Biphenyl (10 mm×4.0 mm, 5 μm) +
RESTEK Ultra II Biphenyl (150 mm×4.6 mm, 5 μm)
移動相 : A : 精製水 B : メタノール
0→1 min A : B = 90 : 10
1→5.4 min A : 90→35 B : 10→65 linear gradient
5.4→35.4 min A : 35→15 B : 65→85 linear gradient
35.4→37 min A : B = 15 : 85
37→39 min A : 15→90 B : 85→10 linear gradient
39→47 min A : B = 90 : 10
カラム流量 : 0.8 mL/min
カラム温度 : 40°C
試料注入量 : 100 μL

[MS 条件]

機種 : Agilent 6410
乾燥ガス温度 : 300°C
ベーパーライザ : 400°C
ガス流量 : 4 L/min
ネブライザー : 60 psi
キャピラリー電圧 : 4000 V
コロナ電流 : 4 μA
イオン化法 : APCI(+)
測定モード : SRM

[モニターイオン]

モニターイオンと測定条件を表 22 に示す。

表 22 モニターイオン(m/z)と測定条件

物質名		プレカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	フラグメンター電圧 (V)	コリジョン電圧 (eV)	DeltaEMV (V)
β-ヨノン	(定量用)	193.6	109.4	80	15	400
	(確認用)	193.6	95.3	80	15	400
α-ヨノン	(定量用)	193.6	95.3	80	15	400
	(確認用)	193.6	109.4	80	15	400

[検量線]

β-ヨノン、α-ヨノン各 0.200～5.00 μg/L の検量線を図 38 及び図 39 に示す。

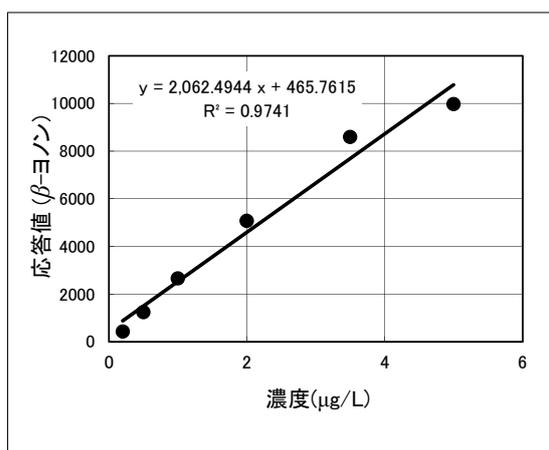


図 38 β-ヨノンの検量線

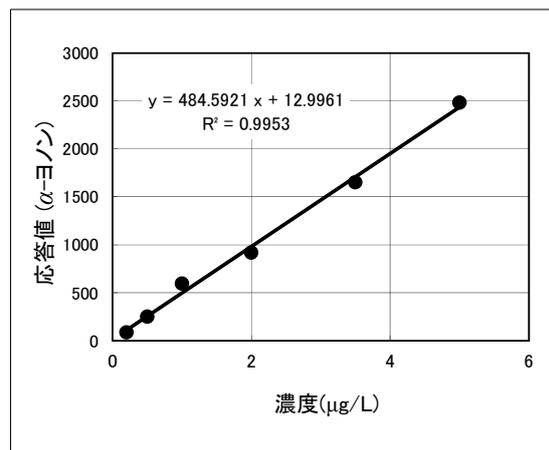


図 39 α-ヨノンの検量線

[クロマトグラム]

α -ヨノン、 β -ヨノン 0.200 $\mu\text{g/L}$ のクロマトグラムを図 40 及び図 41 に示す。

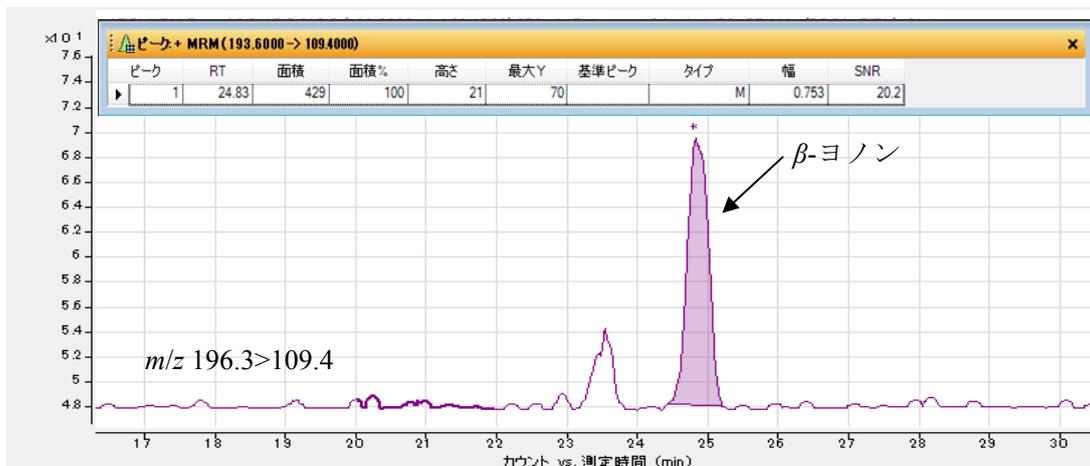


図 40 β -ヨノン (0.200 $\mu\text{g/L}$) のクロマトグラム

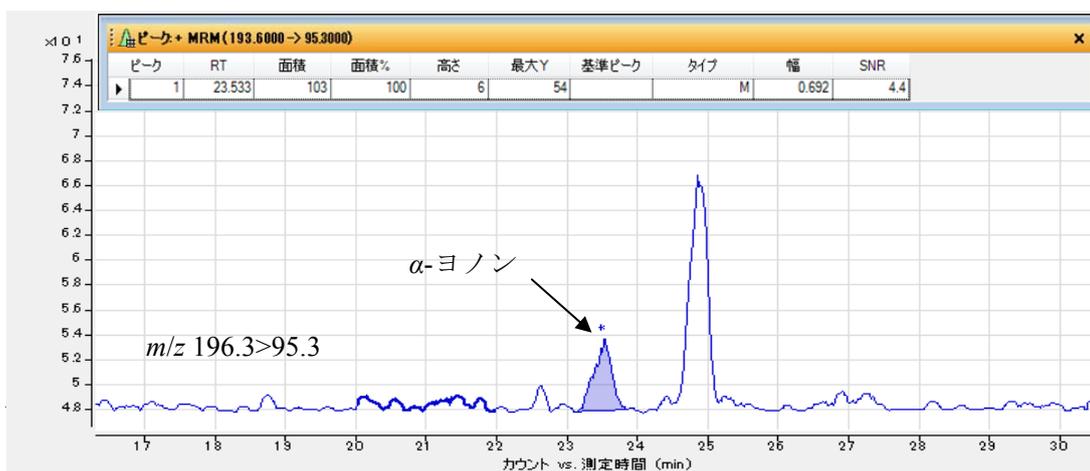


図 41 α -ヨノン (0.200 $\mu\text{g/L}$) のクロマトグラム

β -ヨノン、 α -ヨノン、 α -ダマスコン、 β -ダマスコン、 γ -ダマスコン及び δ -ダマスコンのクロマトグラムを図42に示す。

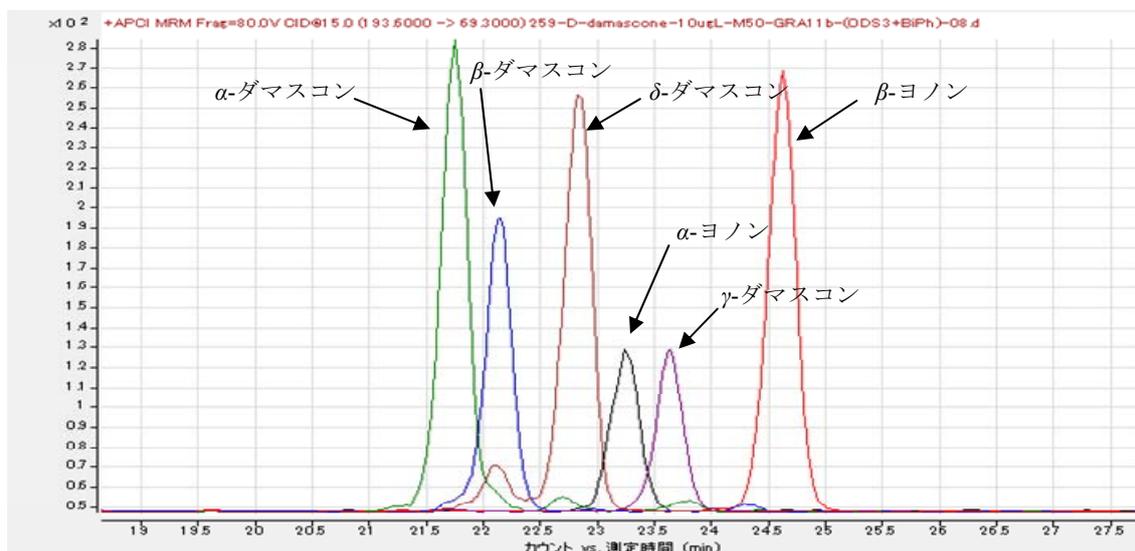


図42 ヨノン及びダマスコンのクロマトグラム
(α -、 γ -、 δ -ダマスコン m/z 196.3>69.3、 β -ダマスコン m/z 196.3>137.5)

以上のとおり、LC/MS/MS-APCI(+)にて測定することも可能と思われる。

【評価】

本法で用いたGC/MSでは、 β -ヨノンのMDLは2.4 ng/L、MQLは6.3 ng/L、 α -ヨノンのMDLは2.0 ng/L、MQLは5.1 ng/Lであった。検量線は β -ヨノン、 α -ヨノン共に0.500~100 ng/mLの濃度範囲で直線性 ($R^2 > 0.98$) が確認された。河川水及び海水200 mLに対象物質をそれぞれ20 ng添加した時の回収率は、 β -ヨノンで河川水84~107%、海水90%、 α -ヨノンで河川水92~104%、海水93%であった。本法により札幌市内の河川水を測定したところ、 β -ヨノン及び α -ヨノンともMDL未満であった。以上の結果から、本法は環境水中に含まれる、10 ng/Lオーダーの β -ヨノン、 α -ヨノンの定量に適用できると判断される。

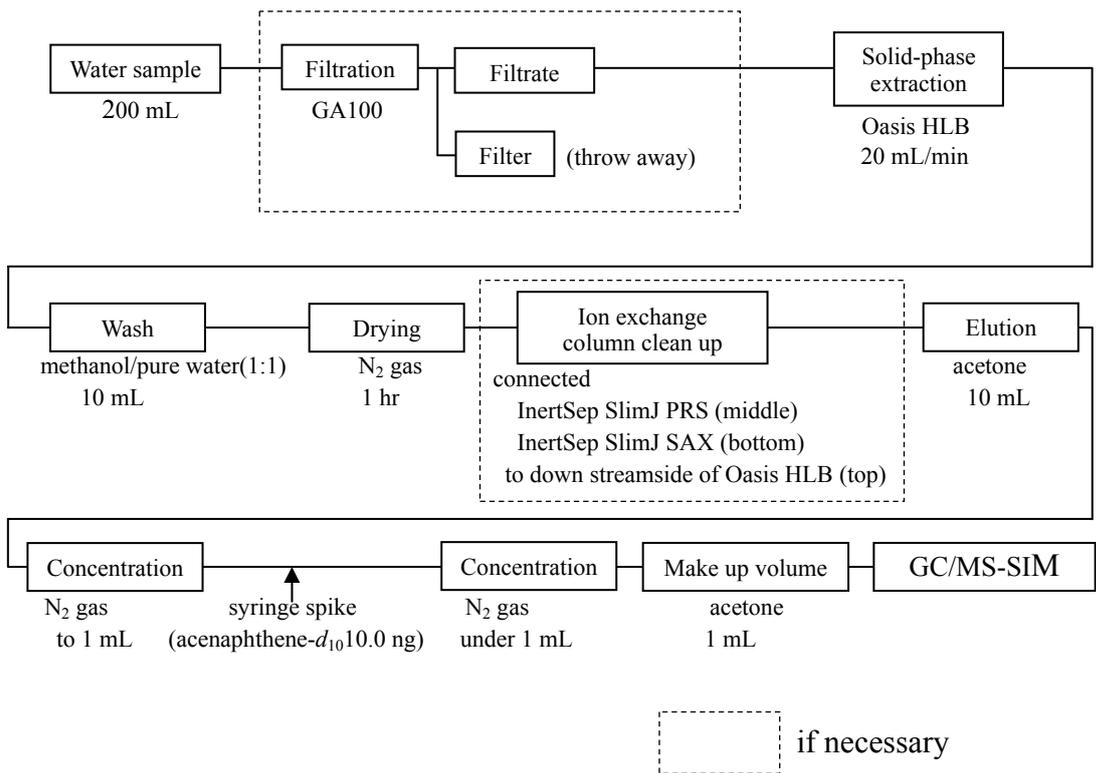
【担当者連絡先】

所属先名称 : 札幌市衛生研究所
 所属先住所 : 〒003-8505 札幌市白石区菊水9条1丁目5-22
 TEL : 011-841-9596 FAX : 011-841-7073
 担当者名 : 折原 智明
 E-mail : tomoaki.oriyara@city.sapporo.jp

(*E*)-4-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-one (β -ionone)

(*E*)-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one (α -ionone)

This method provides a procedure for the determination of (*E*)-4-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-one (β -ionone) and (*E*)-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one (α -ionone) in water samples by gas chromatography/mass spectrometry with selected ion monitoring (GC/MS-SIM). A water sample (200 mL) is filtered with a glass fiber filter (GA100: 1 μ m effective pore size) (filtration can be skipped, if a water sample contains a small amount of suspended solids). The filtrate is passed through a preconditioned solid-phase extraction cartridge (Oasis HLB Plus) at a flow rate of 20 mL/min. After the cartridge is washed with 10 mL of methanol/purified water (1:1), the cartridge is dried with nitrogen gas for 1 hr. The cartridge is subsequently connected to preconditioned two ion-exchange cartridges (InertSep SlimJ PRS and InertSep SlimJ SAX) (connection of two ion-exchange cartridges is unnecessary, if an eluate has no color). The set of cartridges is eluted with 10 mL of acetone. The eluate is concentrated to about 1 mL under a nitrogen gas stream, and then added to 1 mL of acetone containing 10.0 ng/mL of acenaphthene-*d*₁₀. Thereafter, the eluate is concentrated to 1 mL under a nitrogen gas stream. The analytes are determined by GC/MS-SIM. The method detection limits (MDL) of β -ionone and α -ionone are 2.4 ng/L and 2.0 ng/L, respectively. The recoveries of β -ionone from water samples (river water and seawater) were 84-107% and 90%, respectively. The recoveries of α -ionone from water samples (river water and seawater) were 92-104% and 93%, respectively. As a result of analysis of river water in Sapporo area by this method, β -ionone and α -ionone were not detected.



物質名	分析法フローチャート	備考
<p>[1] (E)-4-(2,6,6-トリメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)ブタ-3-エン-2-オン</p> <p>別名：β-ヨノン</p> <p>[2] (E)-4-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)-3-ブテン-2-オン</p> <p>別名：α-ヨノン</p>	<p>【水質】</p> <p>水質試料 200 mL</p> <p>ろ過 GA100</p> <p>ろ液</p> <p>ろ紙 (捨てる)</p> <p>固相抽出 Oasis HLB 20 mL/min</p> <p>洗浄 メタノール/精製水(1:1) 10 mL</p> <p>乾燥 N₂ 通気 1 hr</p> <p>カラムクリーンナップ Oasis HLB の溶出側に連結 Oasis HLB (上段) InertSep SlimJ PRS (中段) InertSep SlimJ SAX (下段)</p> <p>溶出 アセトン 10 mL</p> <p>濃縮 N₂ 気流下 約 1 mL</p> <p>内標準物質添加 (アセナフテン-<i>d</i>₁₀ 10.0 ng)</p> <p>濃縮 N₂ 気流下 1 mL 以下</p> <p>定容 アセトン 1 mL</p> <p>GC/MS-SIM</p> <p>※ 必要に応じて実施</p>	<p>分析原理： GC/MS-SIM</p> <p>検出下限値： 【水質】(ng/L) [1] 2.4 [2] 2.0</p> <p>分析条件： 機器 GC : Agilent 6890 MS : JEOL JMS-AMSUN</p> <p>カラム DB-FFAP 30 m × 0.32 mm, 0.25 μm</p>