

1-ドデカノール

1-Dodecanol

IUPAC 名：Dodecan-1-ol

別名：ノルマルドデシルアルコール、ラウリルアルコール
n-Dodecylalcohol、Lauryl alcohol

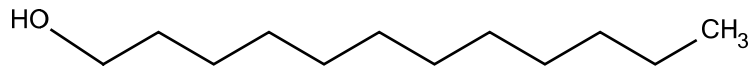
1-デカノール

1-Decanol

IUPAC 名：Decan-1-ol

別名：ノルマルデシルアルコール
n-Decylalcohol

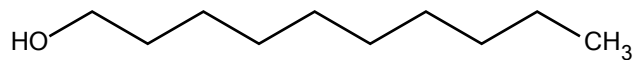
【対象物質の構造】



1-ドデカノール

CAS 番号：112-53-8

分子式：C₁₂H₂₆O



1-デカノール

CAS 番号：112-30-1

分子式：C₁₀H₂₂O

【物理化学的性状】

物理化学的性状を下記に示す。

物質名	分子量 (モノアイソトピック質量)	融点 沸点 (°C)	蒸気圧	水溶解度	log P _{ow}
1-ドデカノール	186.34 ¹⁾	23 ²⁾	0.01 kPa ²⁾	4 mg/L ²⁾	4.5 ³⁾
	(186.1983655)	262 ²⁾	(20°C)	(25°C)	
1-デカノール	158.28 ¹⁾	7 ²⁾	1 kPa ²⁾	3.7 g/L ²⁾	4.23 ²⁾
	(158.1670653)	233 ²⁾	(20°C)	(20°C)	

* : 換算値 (1 mmHg=1.33 hPa による。)

【毒性、用途】

[実験動物に対する急性毒性情報]

1-ドデカノール

ラット (経口) LD₅₀ : 4150 mg/kg²⁾

ラット (静脈内) LD₅₀ : 4150 mg/kg²⁾

1-デカノール

ラット (経口) LD₅₀ : 4720 mg/kg²⁾

[用途]¹⁾

1-ドデカノール : アルコール、合成樹脂滑剤、合成洗剤原料、安定剤、可塑剤、
化粧品香料の溶剤、食品香料

1-デカノール : 可塑剤、潤滑剤、界面活性剤、農薬 (植物成長阻害剤)、合
成中間体

出典

1) 化学物質総合情報提供システム(CHRIP)

2) 東京化成工業 SDS

3) SIGMA-ALDRICH SDS

§ 1 分析法

(1) 分析法の概要

[底質]

底質試料にサロゲート内標準を添加し、アセトンで振とう及び超音波抽出する。ヘキサン抽出後、抽出液の一部を分取し、フロリジルカラムにより精製する。溶出液を濃縮した後、シリンジスパイク内標準を添加し、GC/MS-SIM 法で分析する。

〔生物〕

生物試料にサロゲート内標準を添加し、アセトニトリルでホモジナイズ抽出する。ヘキサン抽出後、抽出液の一部を分取し、フロリジルカラムにより精製する。溶出液を濃縮した後、シリンジスパイク内標準を添加し、GC/MS-SIM 法で分析する。

(2) 試薬・器具

【試薬】(注1)

1-ドデカノール	: 東京化成工業製、99.0%以上
1-デカノール	: シグマアルドリッチ製、99%以上
1-ドデカノール- d_{25}	: Cambridge Isotope Laboratories 製、98%
1-デカノール- d_{21}	: Cambridge Isotope Laboratories 製、98%
アセナフテン- d_{10} ギ酸	: 関東化学製、水質試験用、1 mg/mL (アセトン溶液) : 和光純薬工業製、試薬特級
塩化ナトリウム	: 関東化学製、残留農薬試験・PCB 試験用
無水硫酸ナトリウム	: 関東化学製、残留農薬試験・PCB 試験用
ヘキサン	: 関東化学製、残留農薬試験・PCB 試験用 (5000 倍濃縮)
アセトン	: 関東化学製、残留農薬試験・PCB 試験用 (5000 倍濃縮)
アセトニトリル	: 関東化学製、残留農薬試験・PCB 試験用 (5000 倍濃縮)
フロリジル PR	: 和光純薬工業製、残留農薬試験用
精製水	: MilliQ-水

【標準液の調製】

〔標準液〕

1-ドデカノール、1-デカノールをそれぞれ 100 mg 正確に量り取り、アセトンで 100 mL として 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の標準原液を調製する。この標準原液をそれぞれ 100 μL 分取し、ヘキサンの 10 mL として 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の混合標準液を調製する。

〔サロゲート内標準液〕

1-ドデカノール- d_{25} 、1-デカノール- d_{21} をそれぞれ 100 mg 正確に量り取り、ア

セトンで 100 mL として 1000 µg/mL の標準原液を調製する。このサロゲート内標準原液をそれぞれ 100 µL 分取し、アセトンで 10 mL として 10 µg/mL のサロゲート混合内標準液を調製する。

〔シリンジスパイク内標準液〕

市販のアセナフテン- d_{10} 標準原液 1 mg/mL (アセトン溶液) をシリンジスパイク内標準原液とする。シリンジスパイク内標準原液をヘキサンで希釈して 50 µg/mL 及び 2.5 µg/mL のシリンジスパイク内標準液を調製する。

〔検量線用標準液〕

10 µg/mL の混合標準液をヘキサンで順次希釈し、5.0 ng/mL から 1000 ng/mL の標準液を調製する。各濃度の標準液に 10 µg/mL のサロゲート混合内標準液及び 2.5 µg/mL のシリンジスパイク内標準液をそれぞれ 50 ng/mL になるように添加し、検量線用標準液とする。

【器具】 (注 2)

50 mL 遠心管、100 mL 遠心管、200 mL メスフラスコ、メスシリンダー、ホールピペット、パストゥールピペット、クロマト管 (内径 10 mm)、スピッツ型共栓付試験管(10 mL)、マイクロシリンジ、振とう器、超音波洗浄機、遠心分離機、ポリトロンホモジナイザー、マグネチックスターラー (東京硝子器械 Fine F-301)

ガラス器具は、洗剤、水道水、精製水の順に洗浄、乾燥後、アセトンで洗浄する。

(3) 分析法

【試料の採取及び保存等】

〔底質試料〕

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。実験室に持ち帰った後、ふるい分けを行い均質化した後、底質試料 200 g に対してギ酸 1.5 mL を添加し、十分に攪拌し、遠心分離を行う (注 3)。冷蔵保存を行い、できるだけ速やかに分析する。

〔生物試料〕

「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」に従って採取し、冷凍保存する。

【試料の前処理及び試験液の調製】

〔底質試料〕

底質試料 10 g-dry 相当を 50 mL 遠心管に正確に量り取り、10 µg/mL のサロゲート内標準液を 20 µL 添加し、十分に攪拌した後、冷暗所で一晚静置する。アセトン 25 mL を加えて手で振とうし、塊がないことを確認後、10 分間振とうし、10 分間超音波抽出する（注 4）。1500 rpm で 10 分間遠心分離して残渣と抽出液に分離する（注 5）。抽出液はあらかじめ 5%塩化ナトリウム水溶液約 150 mL を入れた 200 mL メスフラスコに移す（注 6）、（注 7）。再度、残渣にアセトン 25 mL を加えて同じ操作を繰り返し、抽出液をメスフラスコに合わせる。メスフラスコにヘキサン 2 mL を加え、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌抽出し、静置し（注 8）、ヘキサン層に分離した後、パストゥールピペットでヘキサン抽出液を試験管に移す。再度、残渣にヘキサン 2 mL を加え、同じ操作を行い、得られたヘキサン層を合わせる。クロマト管にフロリジル 5 g 及び無水硫酸ナトリウム 2 g をヘキサンで湿式充填し、精製筒を作製する（注 6）、（注 9）、（注 10）、（注 11）。アセトン/ヘキサン(1:4) 30 mL、ヘキサン 30 mL の順に精製筒を洗浄し、抽出液のヘキサン層を 1 mL 分取したものを負荷する。ヘキサン 10 mL 及びアセトン/ヘキサン(1:99) 9 mL で洗浄、この洗浄液は廃棄する。その後、アセトン/ヘキサン(1:4) 15 mL で対象物質を溶出させる。この溶出液を目盛付き濃縮試験管に移し、窒素気流下で 1.0 mL まで濃縮し、2.5 µg/mL のシリンジスパイク内標準液を 20 µL 加えたものを試験液とする。

〔生物試料〕

ホモジナイズした生物試料 10 g を 100 mL 遠心管に正確に量り取り、10 µg/mL のサロゲート内標準液を 20 µL 添加し、冷暗所で一晚静置する。アセトニトリル 25 mL を加えて 3 分間ホモジナイズ抽出後、3000 rpm で 10 分間遠心分離して残渣と抽出液に分離する。抽出液はあらかじめ 5%塩化ナトリウム水溶液約 150 mL を入れた 200 mL メスフラスコに移す（注 6）、（注 7）。再度、残渣にアセトニトリル 25 mL を加えて同じ操作を繰り返し、抽出液をメスフラスコに合わせる。メスフラスコにヘキサン 2 mL を加え、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌抽出し、静置し（注 8）、ヘキサン層に分離する。再度、残渣にヘキサン 2 mL を加え、同じ操作を行い、得られたヘキサン層を合わせる。クロマト管にフロリジル 5 g 及び無水硫酸ナトリウム 2 g をヘキサンで湿式充填し、精製筒を作製する（注 6）、（注 9）、（注 10）、（注 11）。アセトン/ヘキサン(1:4) 30 mL、ヘキサン 30 mL の順に精製筒を洗浄し、抽出液のヘキサン層を 1 mL 分取したものを負

荷する。ヘキサン 10 mL 及びアセトン/ヘキサン(1:99) 15 mL で洗浄、この洗浄液は廃棄する。その後、アセトン/ヘキサン(1:4)15 mL で対象物質を溶出させる。この溶出液を 10 mL の目盛付き濃縮試験管に移し、窒素気流下で 1.0 mL まで濃縮し、2.5 µg/mL のシリンジスパイク内標準液を 20 µL 加えたものを試験液とする。

【空試験液の調製】

[底質試料・生物試料]

実試料が含有すると推定される量の精製水を用い、前述した【試料の前処理及び試験液の調製】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 測定条件]

GCMS 機器	: GC : 7890A (Agilent Technologies 製)
	: MS : JMS-Q1050GC (日本電子製)
カラム	: VF-WAXms (Agilent Technologies 製) (30 m×0.25 mm, 0.25 µm)
注入口温度	: 200°C
カラム温度	: 40°C(1 min)→20°C/min→160°C→5°C/min→220°C→20°C/min→250°C (5 min)
試料導入法	: スプリットレス (パージ時間 1.5 min)
注入量	: 1.0 µL
キャリアーガス	: ヘリウム (1 mL/min (定流量))
インターフェース温度	: 240°C
イオン源温度	: 200°C
イオン化電圧	: 70 eV
イオン化法	: EI
測定モード	: SIM
モニターイオン (m/z)	: 1-ドデカノール : 111 (定量)、112 (確認)
(注 12)	: 1-デカノール : 84 (定量)、111 (確認)
	: 1-ドデカノール-d ₂₅ : 126 (定量)、110 (確認)
	: 1-デカノール-d ₂₁ : 110 (定量)、126 (確認)
	: アセナフテン-d ₁₀ : 164 (定量)、162 (確認)

2017(H29)調査において、複数モニターイオンで測定しており、妨害ピークによる影響が少ないモニターイオン(定量 m/z 84, 確認 m/z 112)を選択したとの報告があった。これらの選択したモニターイオンではI/Q比が手引きの基準を満たしておらず、複数のモニターイオンにおける相関等の確認を必要とした。その結果、定量 m/z 112と確認 m/z 97をモニターイオンとして用いると、I/Q比は基準(±20%)を満たし、ピーク形状も良好であることから定量 m/z 112と確認 m/z 97の精度管理データを採用とした事例があった。(2018年度精査等検討会コメント)

[検量線]

検量線用標準液1.0 µLをGC/MSに注入して分析する。対象物質とサロゲート内

標準の濃度比と得られた対象物質とサロゲート内標準のピーク面積比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 1.0 μL を GC/MS に注入して分析する。得られた対象物質のピーク面積とサロゲート内標準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〕

〔底質試料〕

底質試料中の対象物質濃度 C ($\mu\text{g/g-dry}$) は、次式により算出する。

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

R : 試験液中の検量線から求めたサロゲート内標準に対する対象物質の濃度比

Q : 試料中に添加したサロゲート内標準の量 (μg)

(= 添加したサロゲート内標準の濃度 (10 $\mu\text{g/mL}$) \times 添加したサロゲート内標準の容量 (μL))

V : 試料量 (g-dry)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 0.20 \mu\text{g}$$

(= 添加したサロゲート内標準の濃度 (10 $\mu\text{g/mL}$) \times 添加したサロゲート内標準の容量 (20 μL))

$$V = 10 \text{ (g-dry)}$$

即ち、

$$C = R \times 0.020 \text{ (}\mu\text{g/g-dry)}$$

である。

〔生物試料〕

生物試料中の対象物質濃度 C ($\mu\text{g/g-wet}$) は、次式により算出する。

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

R : 試験液中の検量線から求めたサロゲート内標準に対する対象物質の濃

度比

Q : 試料中に添加したサロゲート内標準の量 (μg)

(= 添加したサロゲート内標準の濃度 ($\mu\text{g/mL}$) \times 添加したサロゲート内標準の容量 (μL))

V : 試料量 (g-wet)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$Q = 0.20 \mu\text{g}$

(= 添加したサロゲート内標準の濃度 ($10 \mu\text{g/mL}$) \times 添加したサロゲート内標準の容量 ($20 \mu\text{L}$))

$V = 10 \text{ (g-wet)}$

即ち、

$C = R \times 0.020 \text{ (}\mu\text{g/g-wet)}$

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及び表2に示す (注13)。

表1 IDLの算出結果 (底質)

物質名	試料量 (g-dry)	最終液量 (mL)	IDL (pg)	IDL 試料換算値 ($\mu\text{g/g-dry}$)
1-ドデカノール	10	4.0	1.8	0.00072
1-デカノール	10	4.0	1.1	0.00044

表2 IDLの算出結果 (生物)

物質名	試料量 (g-wet)	最終液量 (mL)	IDL (pg)	IDL 試料換算値 ($\mu\text{g/g-wet}$)
1-ドデカノール	10	4.0	1.8	0.00072
1-デカノール	10	4.0	1.1	0.00044

〔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3及び表4に示す (注14)。

表3 MDL及びMQL算出の結果（底質）

物質名	試料量 (g-dry)	最終液量 (mL)	MDL ($\mu\text{g/g-dry}$)	MQL ($\mu\text{g/g-dry}$)
1-ドデカノール	10	4.0	0.0016	0.0042
1-デカノール	10	4.0	0.0022	0.0056

表4 MDL及びMQL算出の結果（生物）

物質名	試料量 (g-wet)	最終液量 (mL)	MDL ($\mu\text{g/g-wet}$)	MQL ($\mu\text{g/g-wet}$)
1-ドデカノール	10	4.0	0.0014	0.0037
1-デカノール	10	4.0	0.0022	0.0056

注解

- (注1) 各試薬は、同等以上の品質・性能のものであれば製造元は問わない。
- (注2) メスフラスコ、ホールピペットはJIS R 3505に記載のクラスAのものを使用する。マイクロシリンジは精度管理ないしはバリデーションされたものを用いることを基本とし、測定誤差2% 以下となることを担保しておくのが望ましい。
- (注3) 底質試料では、ギ酸を添加しないとサロゲート内標準が分解してしまうため、必ずギ酸を添加すること。
- (注4) 塊ができる場合は、試料に少量の精製水を加えてスラリー状にしてから、アセトンを加えて抽出させる。
- (注5) 遠心分離機の回転数を上げすぎてしまうと、底質が固まってしまい2回目の抽出が困難となるため、回転数を低めに設定する。
- (注6) 操作ブランク低減のため、塩化ナトリウム及び無水硫酸ナトリウムは550°Cで6 時間以上加熱し、デシケータ内で保管しておく。
- (注7) 液面がメスフラスコの首部分まで来るように5%塩化ナトリウム水溶液の量を微調整する。
- (注8) 操作ブランクが検出されやすいため、スターラーで抽出を行う。
- (注9) フロリジルは130°Cで16 時間加熱活性化を行い、デシケータ内で放冷したものを使用する。
- (注10) 市販のフロリジルカートリッジからは、ガラス製、プラスチック製に関わらず操作ブランク及び妨害物質が検出されるため使用しない。
- (注11) 底質及び生物の種類により対象物質の溶出範囲にずれが生じたり、対

象物質とサロゲート内標準とで溶出範囲が分離したりする可能性があるため、必ず分析する試料で溶出範囲の確認を行うこと。

- (注12) モニターイオンのピークに妨害物質が重なる可能性があるため、なるべく多くのイオンを測定して、その中から定量イオン及び確認イオンを決定することが望ましい。(1-ドデカノール及び1-デカノール： m/z 83、84、97、111、112、125等、1-ドデカノール- d_{25} 及び1-デカノール- d_{21} ： m/z 80、94、110、126等)

(注 13) 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。結果を表 5 に示す。

表 5 IDL の算出結果

物質名	1-ドデカノール	1-デカノール
試料量 (g-dry) ^{*1}	10	10
試料量 (g-wet) ^{*2}	10	10
最終液量 (mL)	4.0	4.0
注入液濃度 (ng/mL)	10	5.0
注入量 (pg)	10	5.0
装置注入液量 (μL)	1.0	1.0
結果 1(pg)	10.2	4.97
結果 2 (pg)	10.0	5.31
結果 3 (pg)	10.4	5.01
結果 4 (pg)	10.3	5.19
結果 5 (pg)	9.27	5.69
結果 6 (pg)	9.29	5.16
結果 7 (pg)	9.73	4.86
平均値 (pg)	9.895	5.169
標準偏差 (pg)	0.476	0.274
IDL (pg) ^{*3}	1.8	1.1
IDL 試料換算値 (μg/g-dry) ^{*1}	0.00072	0.00044
IDL 試料換算値 (μg/g-wet) ^{*2}	0.00072	0.00044
S/N 比	8.6	7.8
CV (%)	4.8	5.3

*1 : 底質、*2 : 生物

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

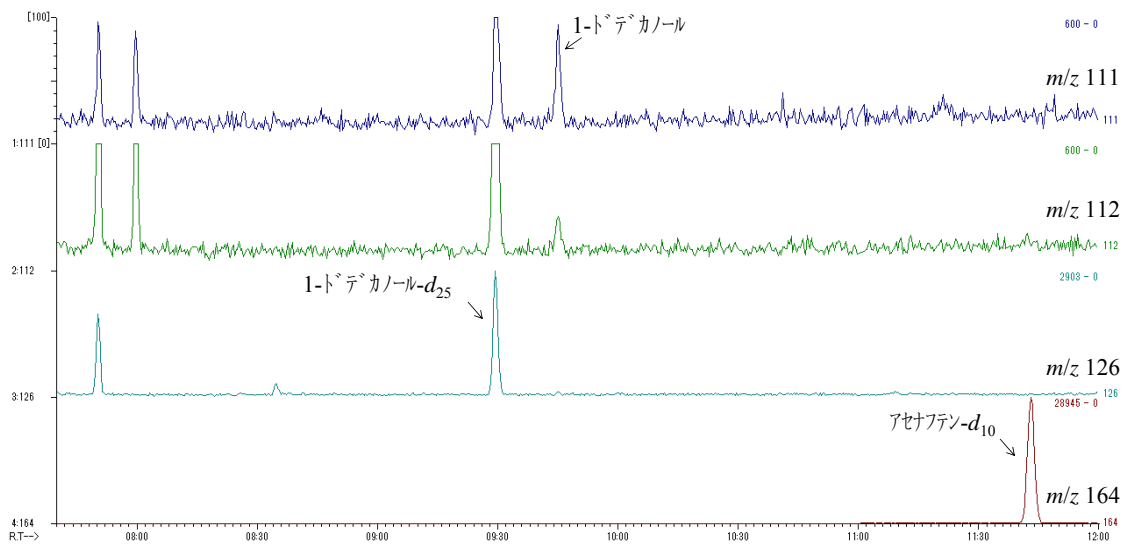


図 1-1 IDL 測定時の標準物質(10 ng/mL)のクロマトグラム (1-ドデカノール)

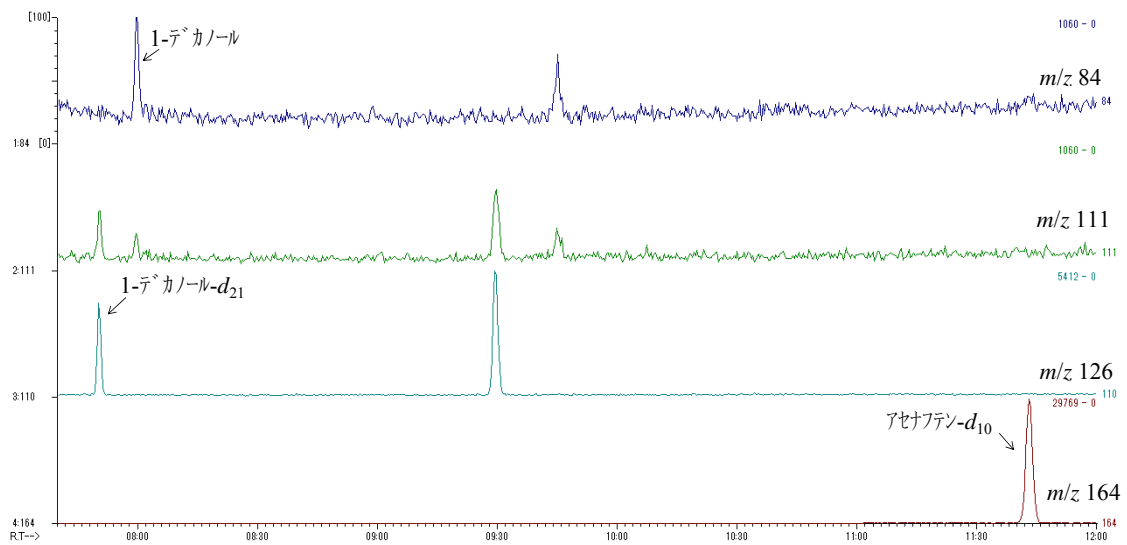


図 1-2 IDL 測定時の標準物質(5 ng/mL)のクロマトグラム (1-デカノール)

(注14) 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)をもとに算出した。結果を表6及び表7に示す。

表6 MDL及びMQLの算出(底質(多摩川))

物質名	1-ドデカノール	サロゲート 回収率(%)	1-デカノール	サロゲート 回収率(%)
試料	底質		底質	
試料量 (g-dry)	10	-	10	-
標準添加量 (ng)	0	-	0	-
試料換算濃度 (µg/g-dry)	-	-	-	-
最終液量 (mL)	4.0	-	4.0	-
注入液濃度 (ng/mL)	13.7	-	14.3	-
装置注入液量 (µL)	1.0	-	1.0	-
操作ブランク平均 (µg/g-dry) *1	<0.0016	95.8	<0.0022	86.6
無添加平均 (µg/g-dry) *2	0.00546	83.1	0.00571	77.6
結果 1 (µg/g-dry)	0.00567	82	0.00517	82
結果 2 (µg/g-dry)	0.00617	86	0.00520	75
結果 3 (µg/g-dry)	0.00489	83	0.00634	72
結果 4 (µg/g-dry)	0.00531	80	0.00636	87
結果 5 (µg/g-dry)	0.00565	79	0.00520	74
結果 6 (µg/g-dry)	0.00542	88	0.00616	77
結果 7 (µg/g-dry)	0.00513	83	0.005562	75
平均値 (µg/g-dry)	0.005463	83.1	0.005713	77.6
標準偏差 (µg/g-dry)	0.000417	-	0.000556	-
MDL (µg/g-dry) *3	0.0016	-	0.0022	-
MQL (µg/g-dry) *4	0.0042	-	0.0056	-
S/N 比	7.2	-	12	-
CV (%)	7.6	-	9.7	-

*1 : 試料マトリッ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 (n = 7)

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

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

*5 : 結果の濃度はサロゲート補正後の値

表7 MDL及びMQLの算出 (生物 (スズキ))

物質名	1-ドデカノール	サロゲート 回収率(%)	1-デカノール	サロゲート 回収率(%)
試料	スズキ	-	スズキ	-
試料量 (g-wet)	10	-	10	-
標準添加量 (ng)	0	-	60	-
試料換算濃度 (µg/g-wet)	-	-	0.0093	-
最終液量 (mL)	4.0	-	4.0	-
注入液濃度 (ng/mL)	9.54	-	23.2	-
装置注入量 (µL)	1.0	-	1.0	-
操作ブランク平均 (µg/g-wet) *1	<0.0014	98.7	<0.0022	74.6
無添加平均 (µg/g-wet) *2	0.00381	96.6	0.00272	65.4
結果 1 (µg/g-wet)	0.00333	89	0.00862	78
結果 2 (µg/g-wet)	0.00364	96	0.00865	84
結果 3 (µg/g-wet)	0.00342	98	0.00930	79
結果 4 (µg/g-wet)	0.00388	104	0.00958	88
結果 5 (µg/g-wet)	0.00415	94	0.00907	85
結果 6 (µg/g-wet)	0.00395	105	0.01022	83
結果 7 (µg/g-wet)	0.00432	91	0.00943	83
平均値 (µg/g-wet)	0.003814	96.6	0.009269	82.9
標準偏差 (µg/g-wet)	0.000368	-	0.000559	-
MDL (µg/g-wet) *3	0.0014	-	0.0022	-
MQL (µg/g-wet) *4	0.0037	-	0.0056	-
S/N 比	6.2	-	14	-
CV (%)	9.6	-	6.0	-

*1 : 試料マトリッ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 (n = 7)

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

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

*5 : 結果の濃度はサロゲート補正後の値

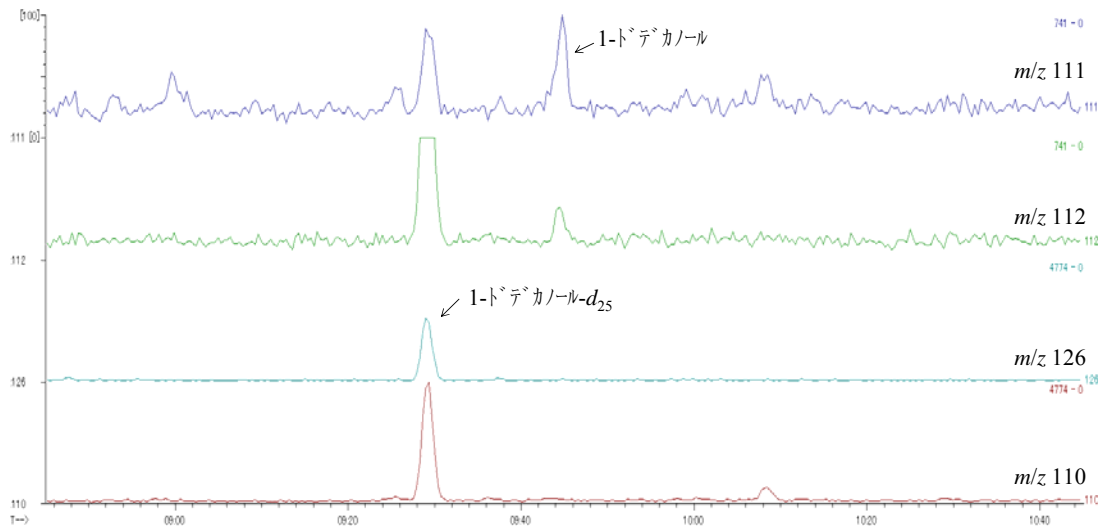


図2-1 MDL測定時のクロマトグラム (底質：1-ドデカノール)

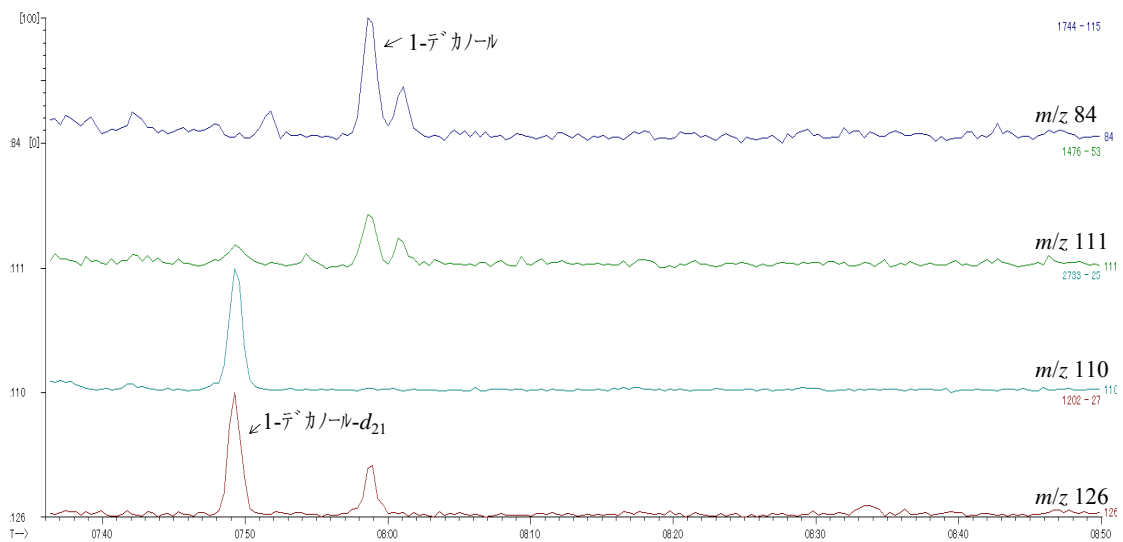


図2-2 MDL測定時のクロマトグラム (底質：1-デカノール)

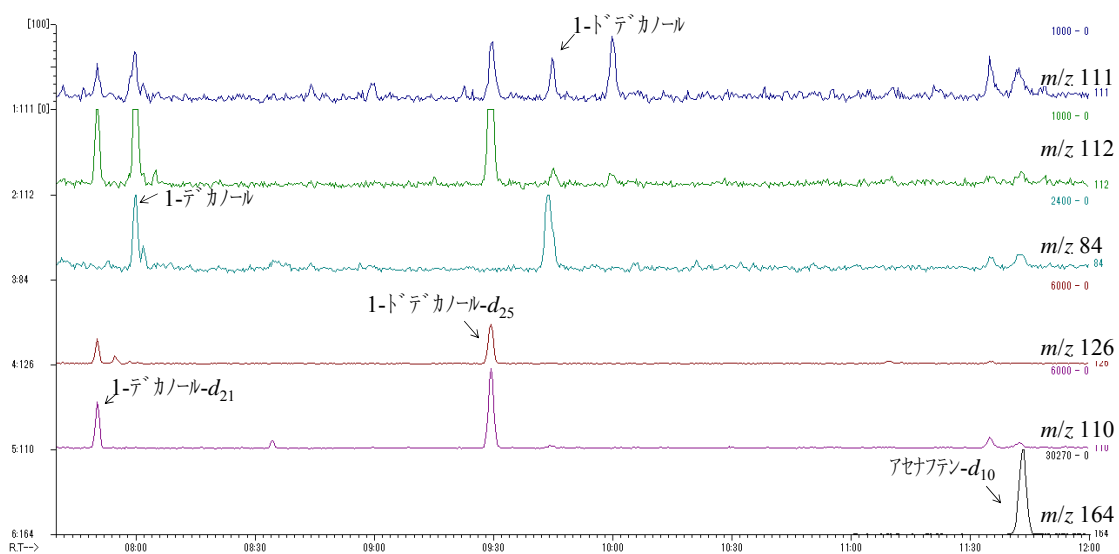


図 2-3 MDL 測定時のクロマトグラム (生物)

§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3及び図4に示す。

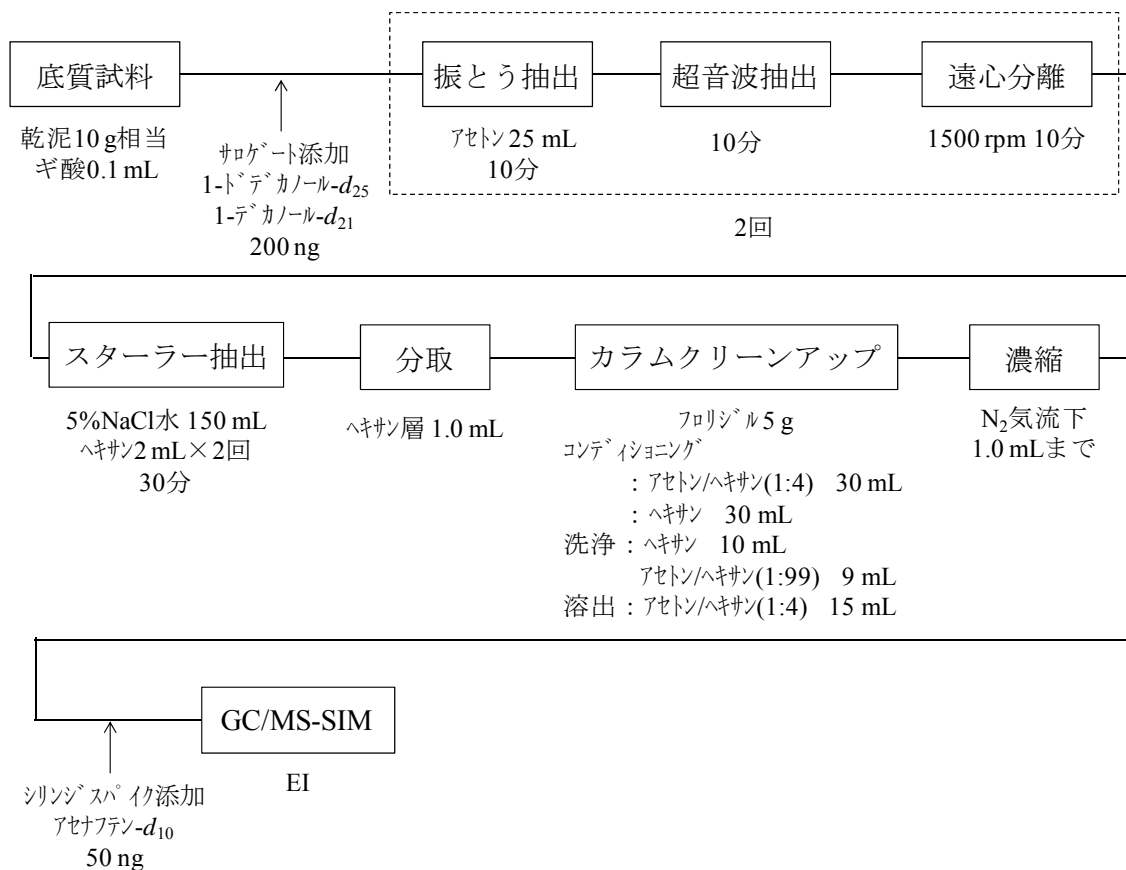


図3 底質試料の分析法のフローチャート

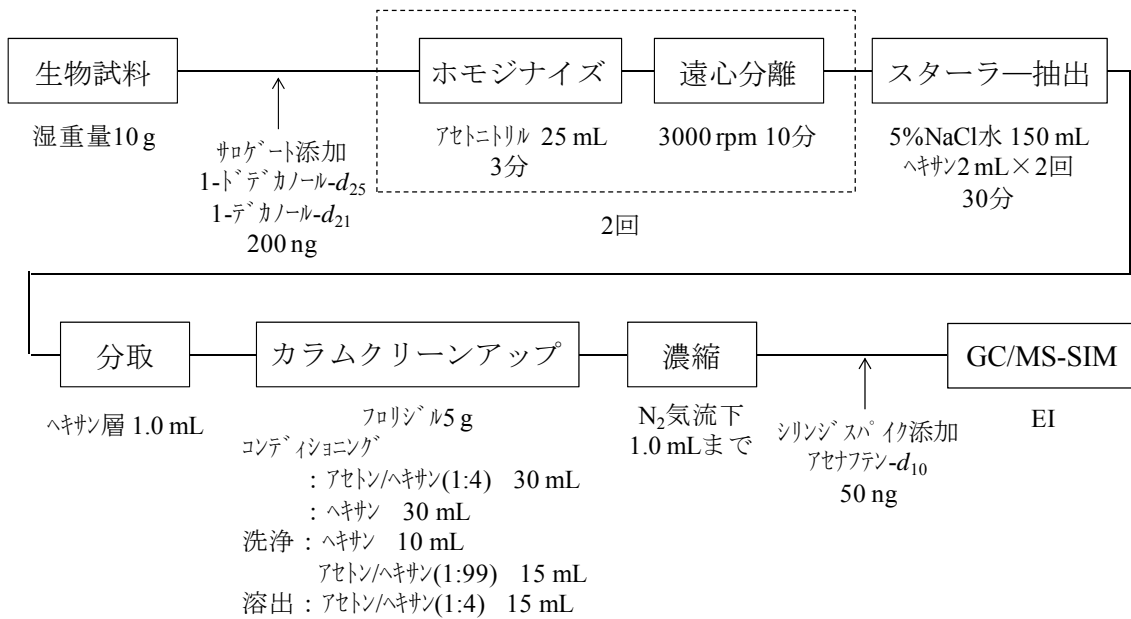


図4 生物試料の分析法のフローチャート

〔検量線〕

5.0～1000 ng/mL の検量線用標準液を調製し、1.0 μ L を GC/MS に注入して分析する。結果を図5及び表8に示す。

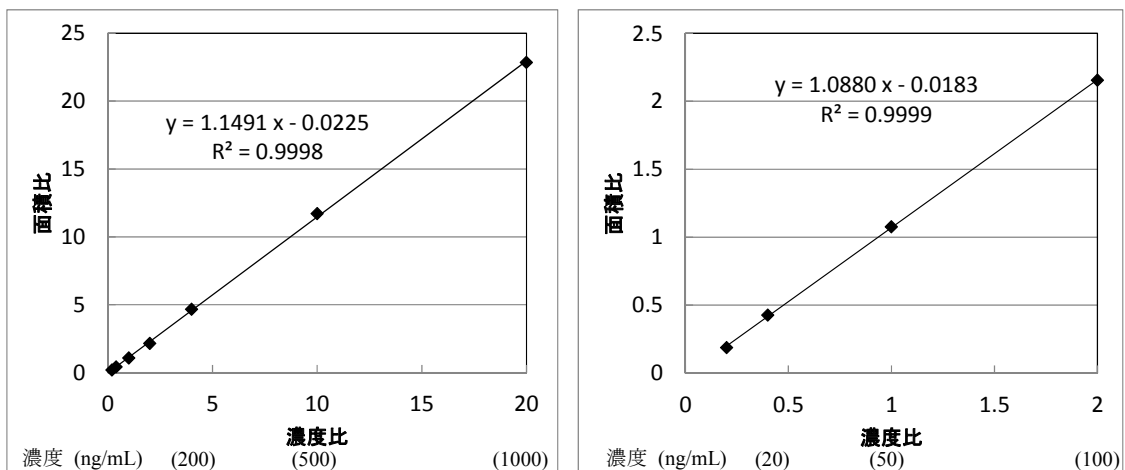


図5-1 1-ドデカノールの検量線

(左：10～1000 ng/mL、右：10～100 ng/mL、1-ドデカノール- d_{25} 50 ng/mL)

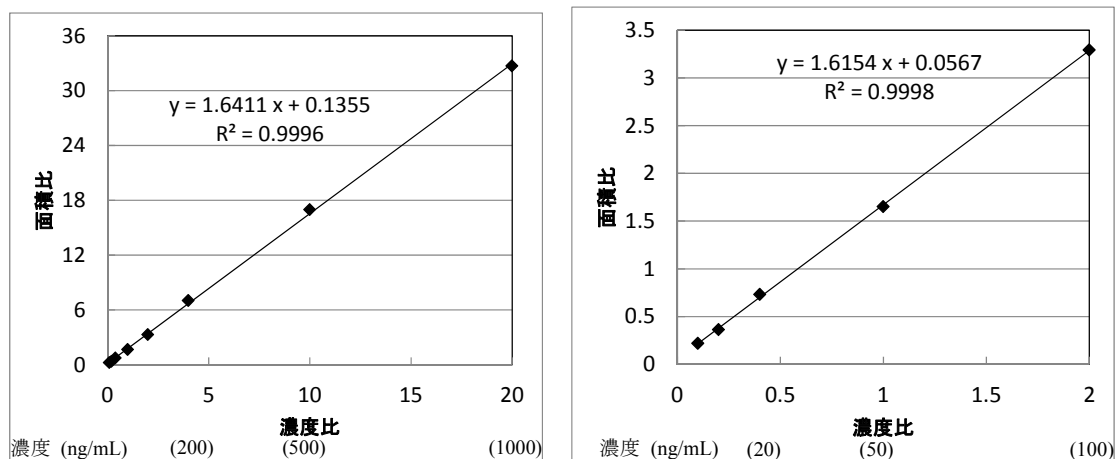


図5-2 1-デカノールの検量線

(左 : 5.0~1000 ng/mL、右 : 5.0~100 ng/mL、1-デカノール- d_{21} 50 ng/mL)

表8-1 検量線作成用データ一覧 (1-ドデカノール)

検量線用 標準液濃度 (C_s) (ng/mL)	応答値		
	対象物質(A_s)	サロゲート内標準* (A_{Is})	応答値比 (A_s/A_{Is})
	1-ドデカノール (m/z 111)	1-ドデカノール- d_{25} (m/z 126)	
10	1444	7832	0.188
25	3548	8335	0.426
50	9033	8394	1.076
100	17907	8314	2.154
200	38972	8357	4.663
500	97981	8373	11.702
1000	188139	8237	22.841

*: サロゲート内標準濃度 : 50 ng/mL(C_{Is})

表 8-2 検量線作成用データ一覧 (1-デカノール)

検量線用 標準液濃度 (C_s) (ng/mL)	応答値		応答値比 (A_s/A_{Is})
	対象物質(A_s)	サロゲート内標準* (A_{Is})	
	1-デカノール (m/z 84)	1-デカノール- d_{21} (m/z 110)	
5.0	1882	8610	0.219
10	3432	9043	0.364
25	6706	9153	0.733
50	15616	9450	1.652
100	29633	8999	3.293
200	63367	9025	7.021
500	155197	9146	16.969
1000	299375	9154	32.704

*: サロゲート内標準物質濃度 : 50 ng/mL(C_{Is})

[クロマトグラム]

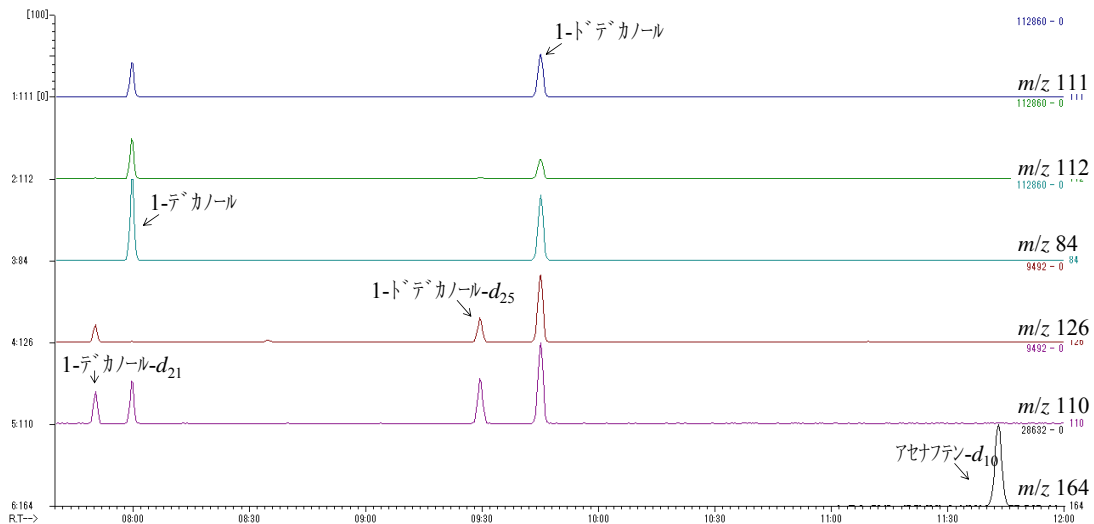


図 6 標準物質(1000 ng/mL)、サロゲート内標準(50 ng/mL)及びシリンジスパイク内標準(50 ng/mL)のクロマトグラム

[マススペクトル]

マススペクトルをそれぞれ図 7-1～図 7-3 に示す。

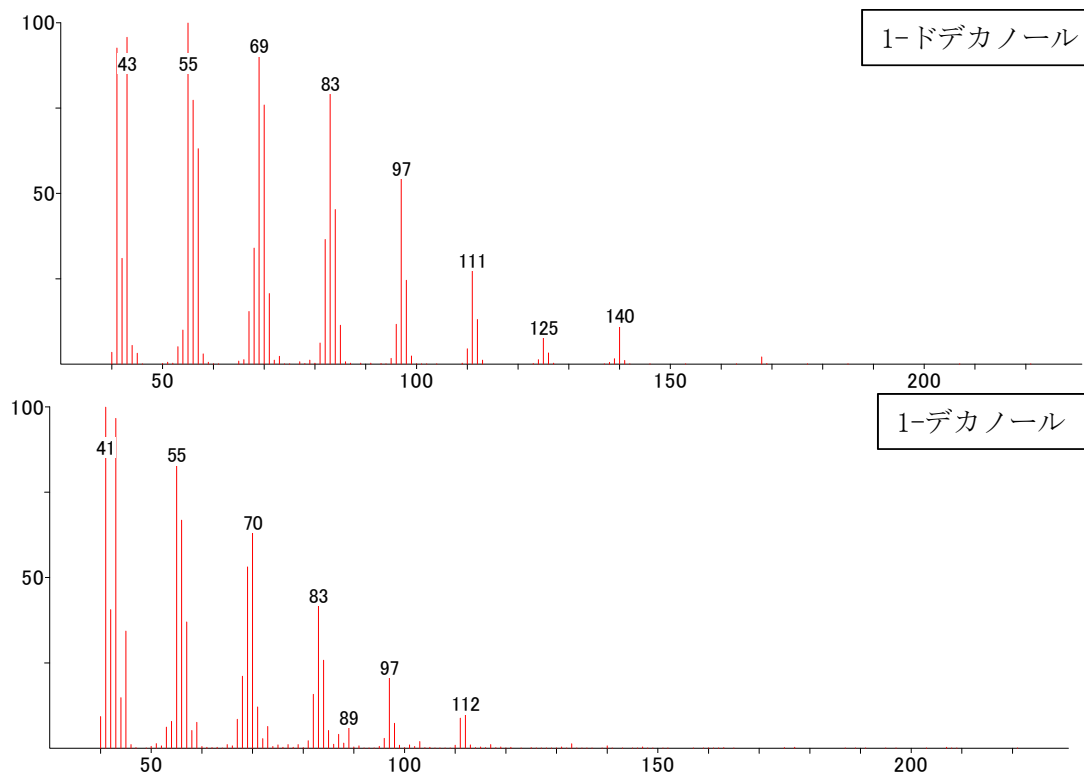


図 7-1 標準物質のマススペクトル

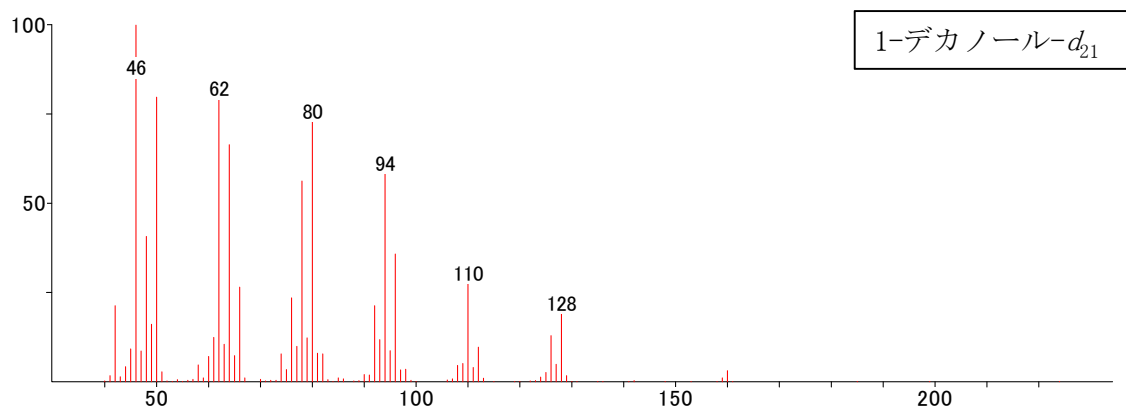
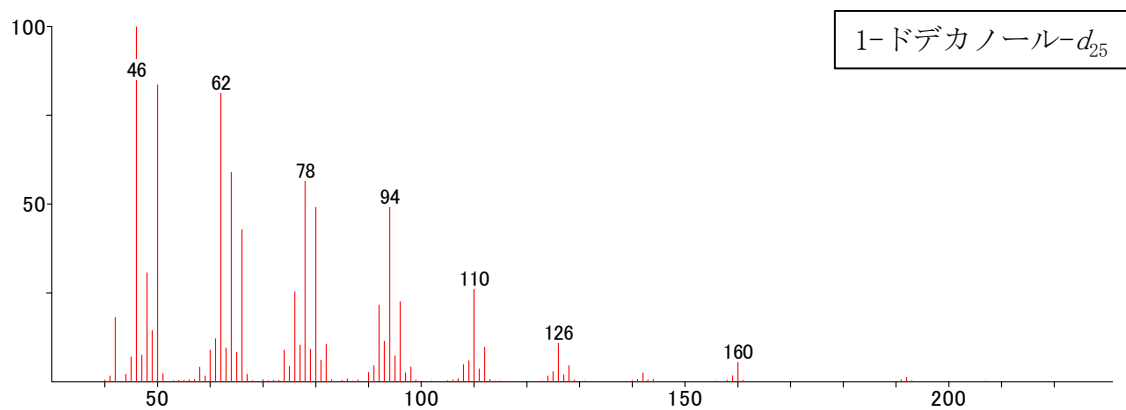


図 7-2 サロゲート内標準のマススペクトル

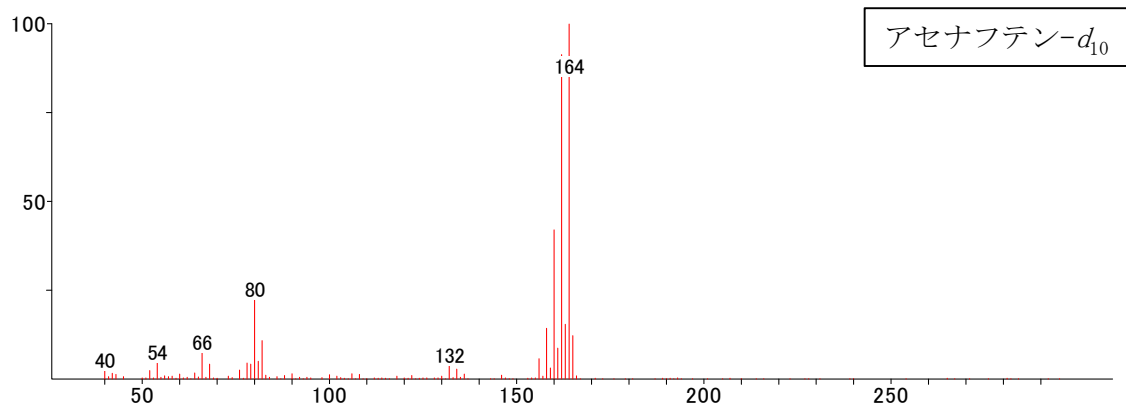


図 7-3 シリンジスパイク内標準のマススペクトル

〔操作ブランク試験〕

操作ブランクのクロマトグラムを図 8-1 及び図 8-2 に示す。1-デカノール、1-ドデカノールともにわずかにピークが検出されたが、MDL 未満であった。

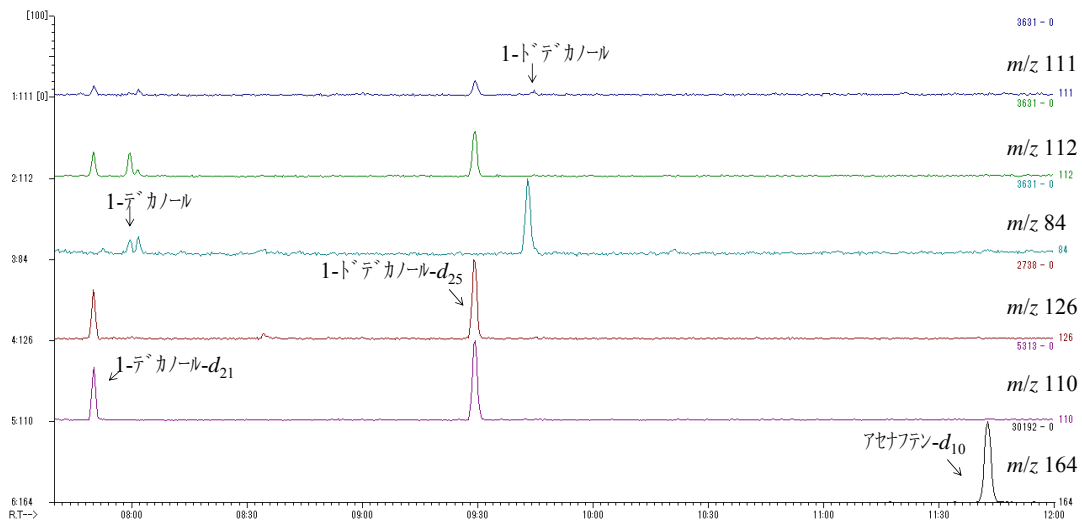


図 8-1 操作ブランク（底質）のクロマトグラム

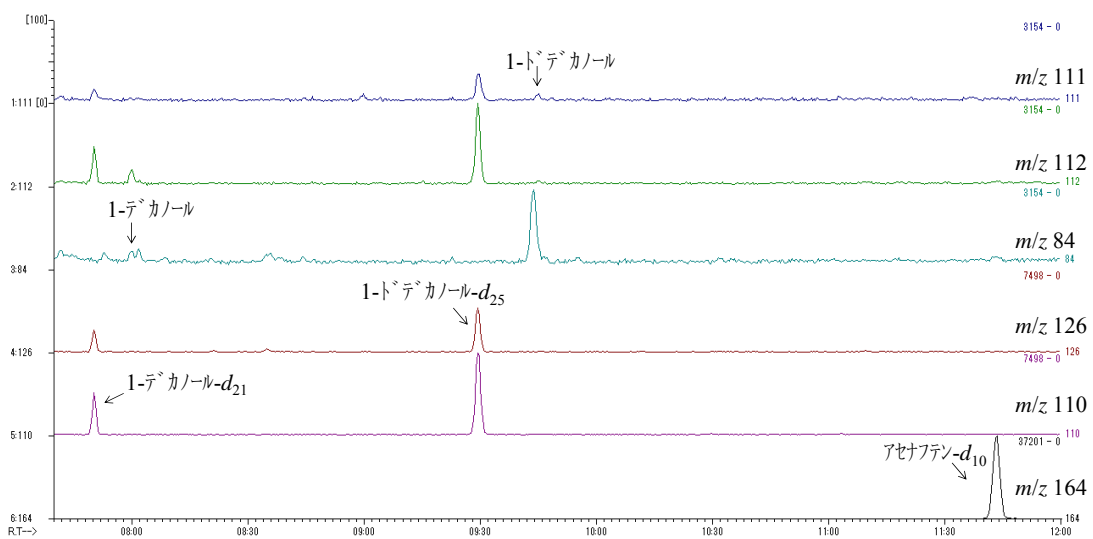


図8-2 操作ブランク（生物）のクロマトグラム

〔添加回収試験〕

添加回収試験結果を表9に、クロマトグラムを図9-1～9-4に示す。底質には川崎港（京浜運河扇町）の底質試料を、生物には東京湾のスズキを使用した。1-ドデカノールの回収率は115%（底質）、107%（生物）、1-デカノールの回収率は89%（底質）、98%（生物）と良好な結果であった。

表9 添加回収試験結果

物質名	試料	試料量		試験 数	添加量 (ng)	検出濃度 ^{*3}		回収率 ^{*3} (%)	変動係 数(%)	サロゲー ト回収率 (%)
		(g-dry) ^{*1}	(g-wet) ^{*2}			($\mu\text{g/g-dry}$) ^{*1}	($\mu\text{g/g-wet}$) ^{*2}			
1-ドデカノール	底質	10		1	0	0.011	-	-	-	60.4
		10		6	200	0.034	115	1.4	-	73.8
	スズキ	10		1	0	0.0048	-	-	-	83.9
		10		7	600	0.069	107	3.7	-	74.1
1-デカノール	底質	10		1	0	0.024	-	-	-	62.8
		10		6	200	0.042	89	2.7	-	66.8
	スズキ	10		1	0	0.0027	-	-	-	65.4
		10		7	600	0.061	98	5.1	-	61.8

*1：底質、*2：生物

*3：検出濃度及び回収率はサロゲート補正後の値

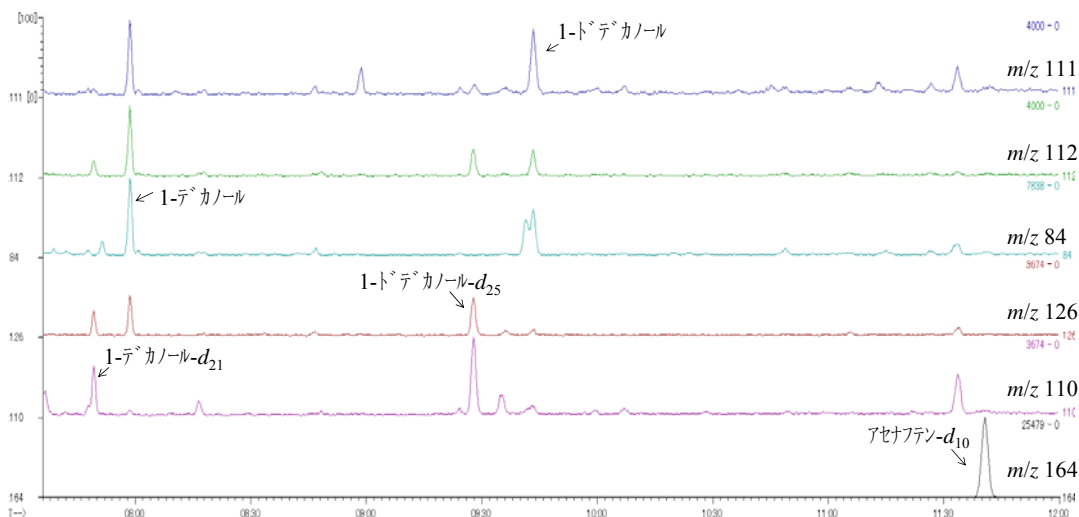


図 9-1 添加回収試験（底質、添加試料：川崎港（京浜運河扇町））のクロマトグラム

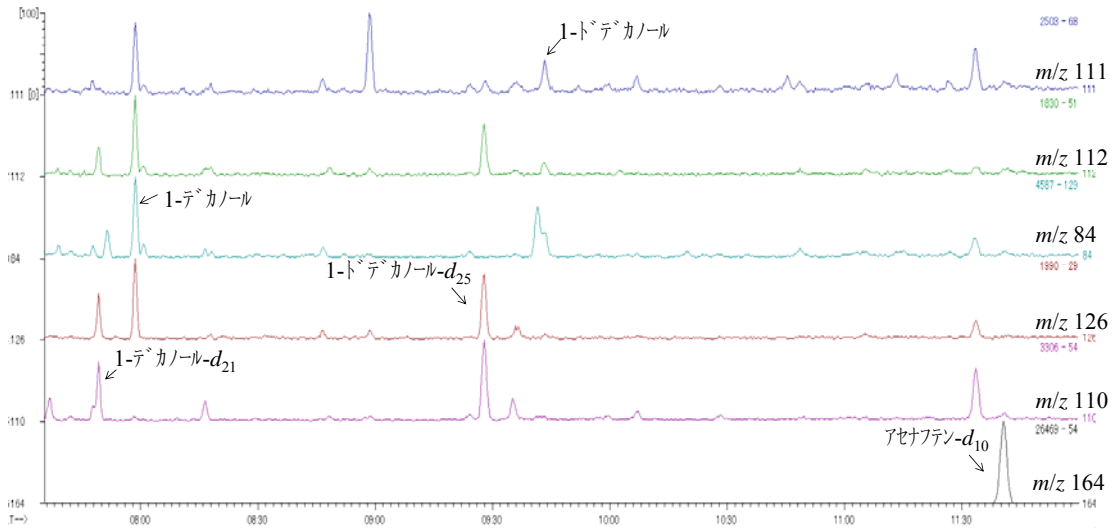


図 9-2 添加回収試験（底質、無添加試料：川崎港（京浜運河扇町））のクロマトグラム

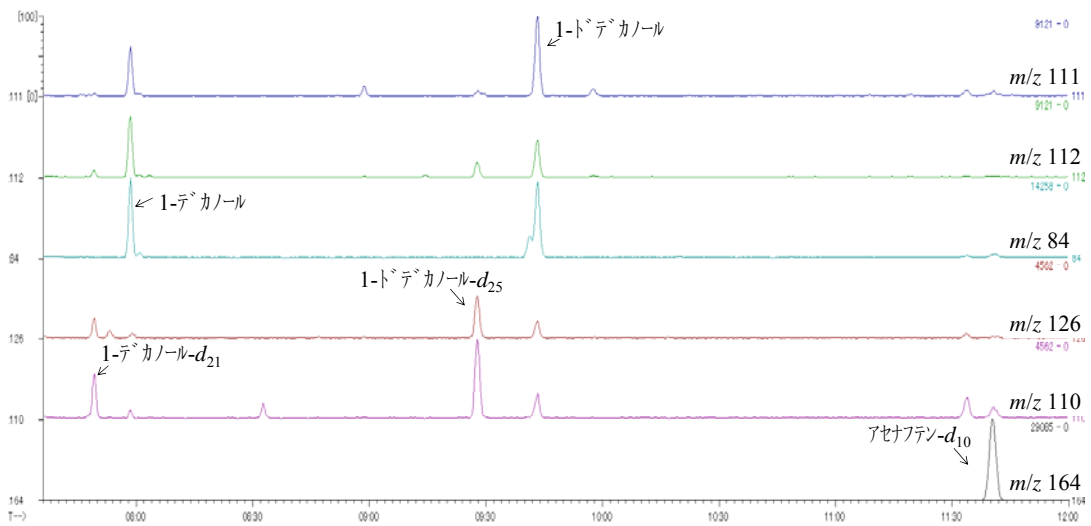


図 9-3 添加回収試験（生物、添加試料：スズキ（東京湾））のクロマトグラム

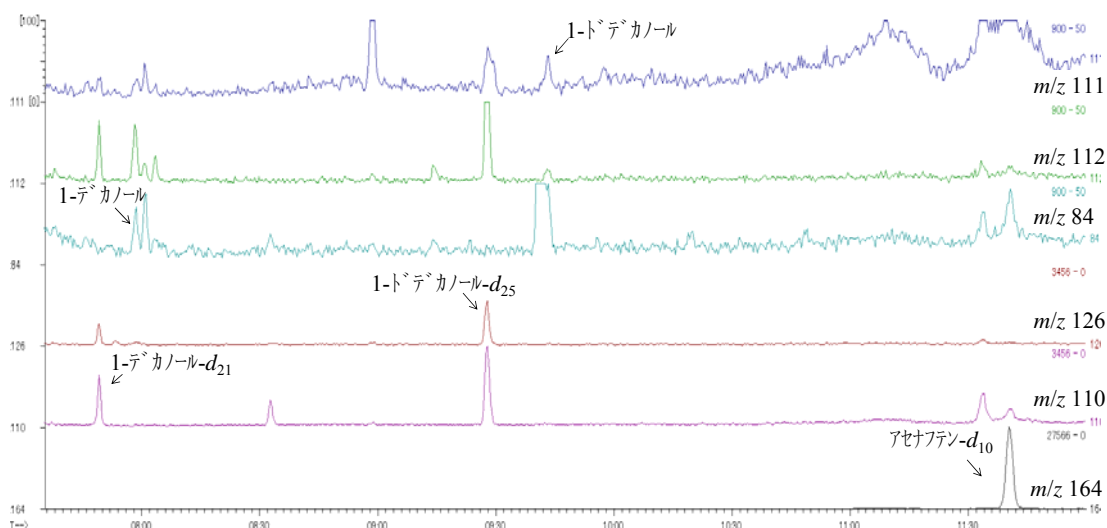


図 9-4 添加回収試験（生物、無添加試料：スズキ（東京湾））
のクロマトグラム

〔保存性試験〕

保存性試験結果を表 10-1 及び表 10-2 に示す。底質試料（川崎港及び多摩川）及び生物試料（スズキ）にそれぞれ 1-ドデカノール及び 1-デカノールを 200 ng 添加した。粗抽出液はスターラー抽出後のヘキサン抽出液を冷暗所で保存した。底質試料に関しては、アスコルビン酸及びギ酸を添加した試料と無添加の試料の保存性試験を行った。なお、ここではサロゲート内標準は前処理直前に添加した。また、底質試料の添加量は、アスコルビン酸は底質試料 200 g に対して 5 g、ギ酸は底質試料 200 g に対して 1.5 mL 添加した。

底質はアスコルビン酸もしくはギ酸を添加しないと 1 日後には残存率が低くなった。しかしながら、粉末のアスコルビン酸を混合するのは困難であり、底質試料が着色してしまうことから、本分析法では添加が容易なギ酸添加の方法を採用することにした。粗抽出液はアスコルビン酸、ギ酸添加なしでも残存率は 90%以上であった。

生物はアスコルビン酸やギ酸を添加しなくても 7 日まで試料の残存率は 80% 以上であり、14 日後の粗抽出液の残存率は 96%であった。

以上より、生物試料は 7 日後まで残存率は良好であったが、底質試料は何も添加しないと対象物質の 1 日後には残存率が低下するため、ふるい分け後にギ酸を添加して保存し、できるだけ速やかに分析した方が良かった。

表 10-1 底質(川崎港(東扇島東公園))の保存性試験結果(添加濃度:20 ng/g-dry)

対象物質	試料	添加剤	検出濃度(ng/g-dry) (残存率(%) ^{*3})			
			1日	5日	7日	14日
1-ドデカノール	試料	添加なし	10(49)	3.7(19)	—	—
		アスコルビン酸 ^{*1}	16(81)	14(71)	—	—
		ギ酸 ^{*2}	20(101)	19(93)	—	—
	粗抽出液	添加なし	—	—	20(101)	21(105)
		アスコルビン酸 ^{*1}	—	—	21(103)	21(105)
		ギ酸 ^{*2}	—	—	22(111)	23(113)
1-デカノール	試料	添加なし	6.0(30)	2.7(13)	—	—
		アスコルビン酸 ^{*1}	13(67)	16(81)	—	—
		ギ酸 ^{*2}	19(95)	19(96)	—	—
	粗抽出液	添加なし	—	—	19(95)	21(103)
		アスコルビン酸 ^{*1}	—	—	21(103)	22(108)
		ギ酸 ^{*2}	—	—	22(111)	24(119)

*1 : 試料 200 g に対して 5 g 添加、*2 : 試料 200 g に対して 1.5 mL 添加

*3 : 残存率(%) : 調製濃度に対する検出濃度の割合

表 10-2 生物(スズキ)の保存性試験結果(添加濃度:20 ng/g-wet)

対象物質	試料	検出濃度(ng/g-wet) (残存率(%)) [*]		
		1日	7日	14日
1-ドデカノール	試料	21(104)	18(89)	—
	粗抽出液	—	20(99)	19(96)
1-デカノール	試料	22(112)	17(86)	—
	粗抽出液	—	22(112)	19(96)

* : 残存率(%) : 調製濃度に対する検出濃度の割合

[クリーンアップ条件の検討]

精製筒のフロリジルへの試料負荷後の洗浄及び溶出条件を検討した。洗浄液にはヘキサン及びアセトン/ヘキサン(1:99)を、溶出液にはアセトン/ヘキサン(1:4)を使用した。底質試料及び生物試料のヘキサン抽出液 1 mL (対象物質:各 250 ng、サロゲート内標準:各 250 ng)を添加して検討を行った。底質試料には標準底質(国立研究開発法人 産業総合研究所:海底質(有害金属分析用、北

部九州地方湾内))に精製水を加え水分含量を50%としたもの及び多摩川の底質を、生物試料には東京湾のスズキを用いた。

底質試料抽出液負荷後、ヘキサン10 mLを流した後、アセトン/ヘキサン(1:99)での洗浄量を検討した。試料により溶出パターンにずれが生じたが、底質では9 mLまで、生物では15 mLまで対象物質及びサロゲート内標準は溶出しなかった。このことから洗浄液は、底質をヘキサン10 mL、アセトン/ヘキサン(1:99)9 mLに、生物をヘキサン10 mL、アセトン/ヘキサン(1:99)15 mLとすることにした。

次に、アセトン/ヘキサン(1:4)による溶出条件を検討した。対象物質とサロゲート内標準の溶出パターンを図10に示す。底質試料、生物試料どちらも15 mLまでで溶出していた。このため、アセトン/ヘキサン(1:4)の溶出量は15 mLとした。なお、再現性を確保するために溶出範囲を広くしているが、0~5 mLに対象物質及びサロゲート内標準が溶出しないことが確認できれば、アセトン/ヘキサン(1:4)で溶出する際は、0~5 mLを捨て、5~15 mLを試料液とする。

以上より、底質はヘキサン10 mL、アセトン/ヘキサン(1:99)9 mLの順に洗浄後、アセトン/ヘキサン(1:4)15 mLで溶出、生物はヘキサン10 mL、アセトン/ヘキサン(1:99)15 mLの順に洗浄後、アセトン/ヘキサン(1:4)15 mLで溶出させることとした。

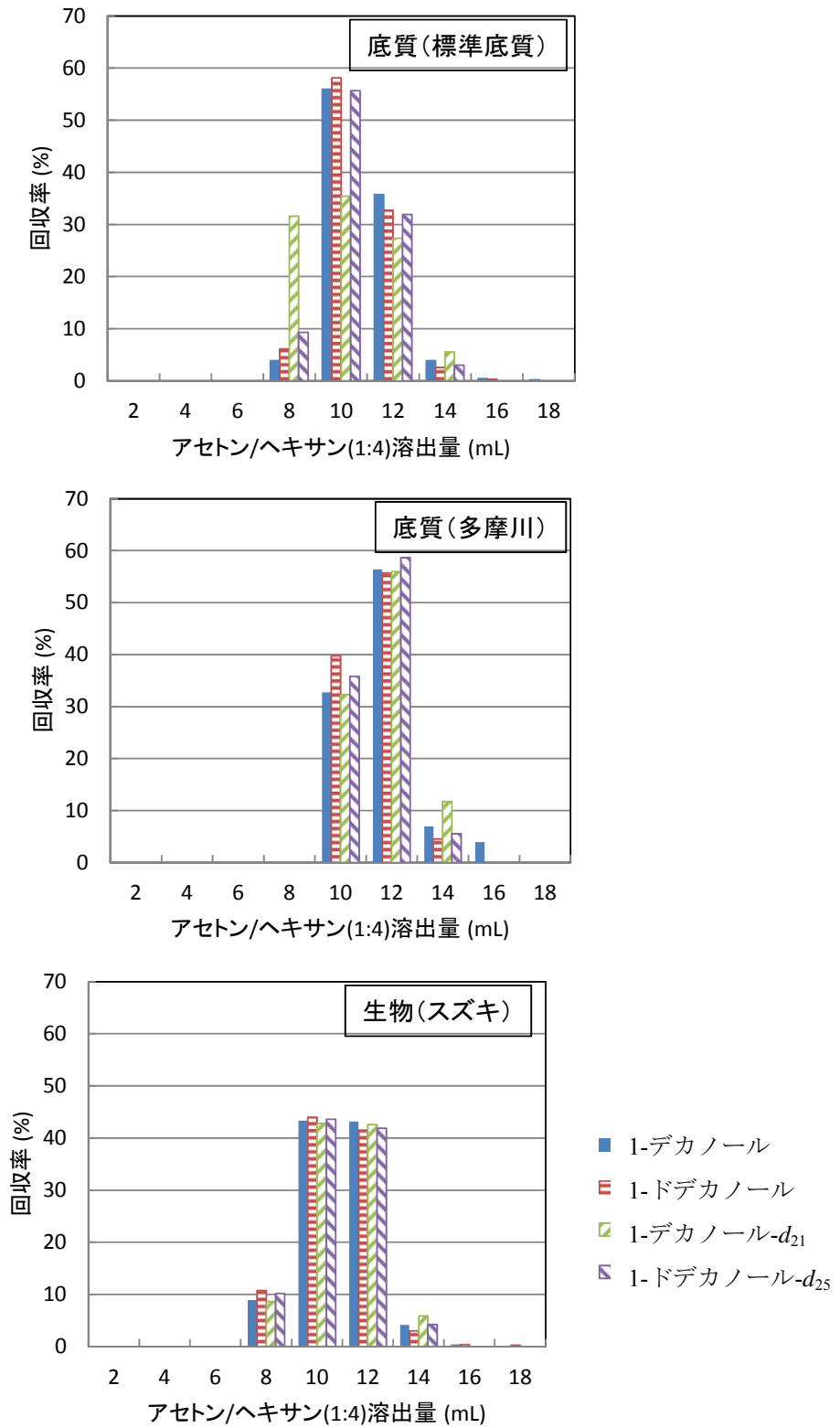


図 10 アセトン/ヘキサン(1:4)での溶出パターン

〔サロゲート回収率の確認〕

底質試料及び生物試料は、サロゲート内標準添加後 12 時間以上冷暗所で静置してから前処理操作を行う必要があるが、底質試料では静置してから前処理操作を行うとサロゲート回収率が低くなった。サロゲート内標準添加直後に前処理操作を行うとサロゲート回収率は 80%以上となったことから、底質試料では静置している間にサロゲート内標準が分解している可能性が考えられた。

そこで、底質試料にアスコルビン酸、ピロガロール、ギ酸、リン酸をそれぞれ添加後、サロゲート内標準を添加して十分に混合し、12 時間以上冷暗所(4°C)で静置してから前処理を行い、サロゲート回収率の比較を行った。また、冷凍保存(-20°C)した試料についても検討を行った。結果を表 11 に示す。

無添加の場合では、サロゲート回収率は 1-ドデカノール- d_{25} で 24~25%、1-デカノール- d_{21} で 10~15%あったのに対し、アスコルビン酸、ピロガロール、ギ酸を添加すると、1-ドデカノール- d_{25} で 74~80%、1-デカノール- d_{21} で 46~56%まで上昇した。リン酸では 1-ドデカノール- d_{25} で 55%、1-デカノール- d_{21} で 37%であり、他よりも少し低くなった。また、冷凍保存の場合でも 1-ドデカノール- d_{25} で 73%、1-デカノール- d_{21} で 72%と比較的良好であったが、解凍時の分解が懸念される。以上のように、冷暗所に無添加で静置するとサロゲート内標準が分解してしまう可能性があるため、アスコルビン酸、ピロガロール、ギ酸のいずれかを添加して分解を防ぐ必要があると考えられた。すなわち、pH を調整するか、酸化防止剤を添加することで分解を防ぐことができると考えられる。本分析法では、添加が最も容易であったギ酸を添加することにした。(なお、以上の結果は分析法検討段階に実施したものであるため、MDL 算出時のサロゲート回収率よりも少し低くなっている。)

一方、生物試料ではサロゲート回収率の生物試料は冷暗所、冷凍保存ともにサロゲート回収率は良好であり、生物試料にサロゲート内標準物質添加後 12 時間以上冷暗所で静置してから前処理操作を行ってもサロゲート回収率の低下は認められなかった。

表 11 酸化防止剤及び酸を添加した場合のサロゲート回収率比較結果

対象物質	添加剤*	pH	サロゲート回収率(%)	
			多摩川河口	川崎港
1-ドデカノール- <i>d</i> ₂₅	添加なし	7~8	25	24
	アスコルビン酸 (1 g)	3~4	74	74
	ピロガロール (1 g)	7~8	79	77
	ギ酸 (0.1 mL)	3~4	80	—
	リン酸 (0.1 mL)	4~5	56	—
	冷凍保存	7~8	73	—
1-デカノール- <i>d</i> ₂₁	添加なし	7~8	10	15
	アスコルビン酸 (1 g)	3~4	56	51
	ピロガロール (1 g)	7~8	49	46
	ギ酸 (0.1 mL)	3~4	55	—
	リン酸 (0.1 mL)	4~5	37	—
	冷凍保存	7~8	72	—

* : 括弧内の数値は底質試料 10 g-dry に対する添加量

〔環境試料の分析〕

本分析法により川崎市内で環境試料の分析を行った。クロマトグラムを図9-2、図9-4及び図11に示す。

川崎港（京浜運河扇町）の底質試料では、1-ドデカノールが0.011 µg/g-dry、1-デカノールが0.024 µg/g-dry検出された。生物試料のスズキ（東京湾）、ニシン（北海道産）では、1-ドデカノールで0.0048 µg/g-wet、0.012 µg/g-wet、1-デカノールで0.0027 µg/g-wet、0.012 µg/g-wet検出された。

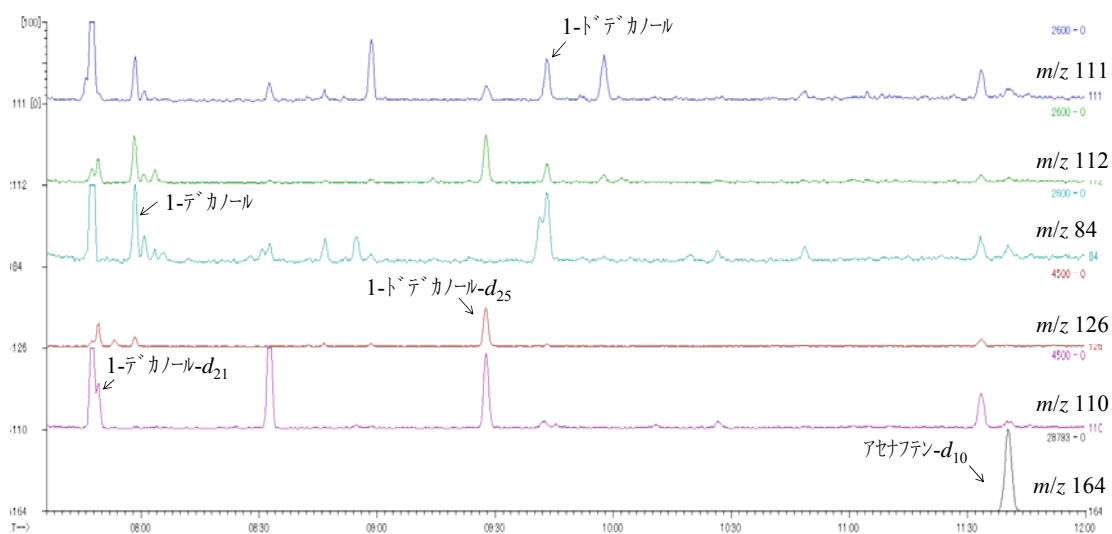


図 11 環境試料（生物：ニシン（北海道産））のクロマトグラム

【評価】

本分析法における1-ドデカノールの検出下限値は0.0016 $\mu\text{g/g-dry}$ （底質）、0.0014 $\mu\text{g/g-wet}$ （生物）、定量下限値は0.0042 $\mu\text{g/g-dry}$ （底質）、0.0037 $\mu\text{g/g-wet}$ （生物）であり、1-デカノールの検出下限は0.0022 $\mu\text{g/g-dry}$ （底質）、0.0022 $\mu\text{g/g-wet}$ （生物）、定量下限は0.0056 $\mu\text{g/g-dry}$ （底質）、0.0056 $\mu\text{g/g-wet}$ （生物）であった。本分析法で底質及び生物試料中の1-ドデカノール及び1-デカノールを、上記の定量下限値、検出下限値で定量が可能である。

なお、底質試料にサロゲート内標準を添加し一晩静置するとサロゲート内標準が分解してしまうため、サロゲート内標準添加前にギ酸を添加し分解を防ぐ必要がある。

【担当者連絡先】

所属先名称：川崎市環境局環境総合研究所環境リスク調査課

所属先住所：〒210-0821 神奈川県川崎市川崎区殿町3-25-13

川崎生命科学・環境研究センター 3階

TEL：044-276-8649、FAX：044-288-3156

担当者名：吉川奈保子

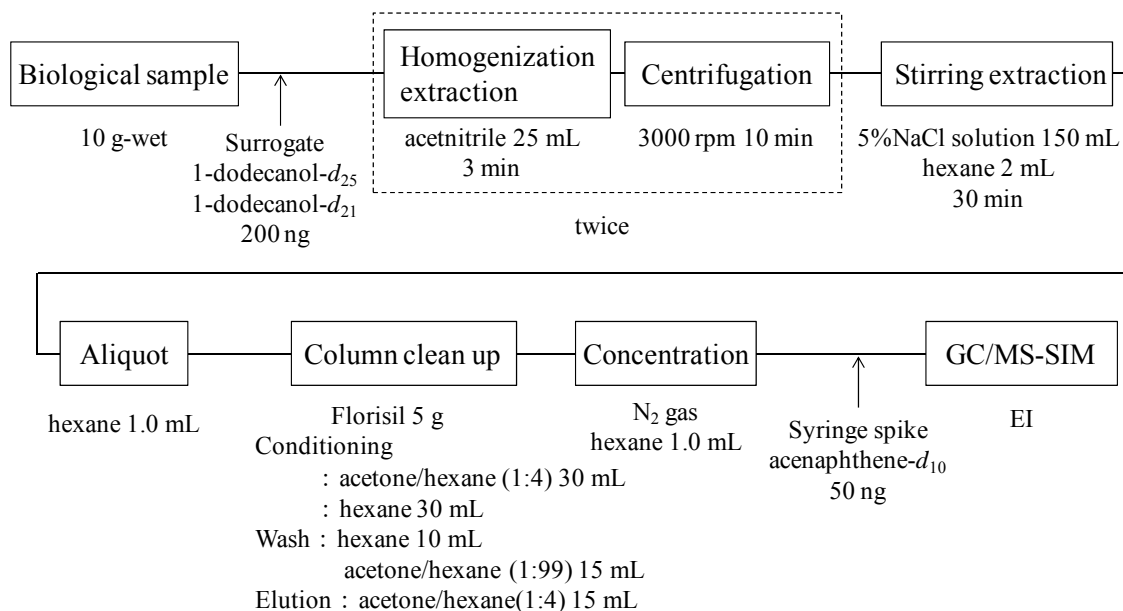
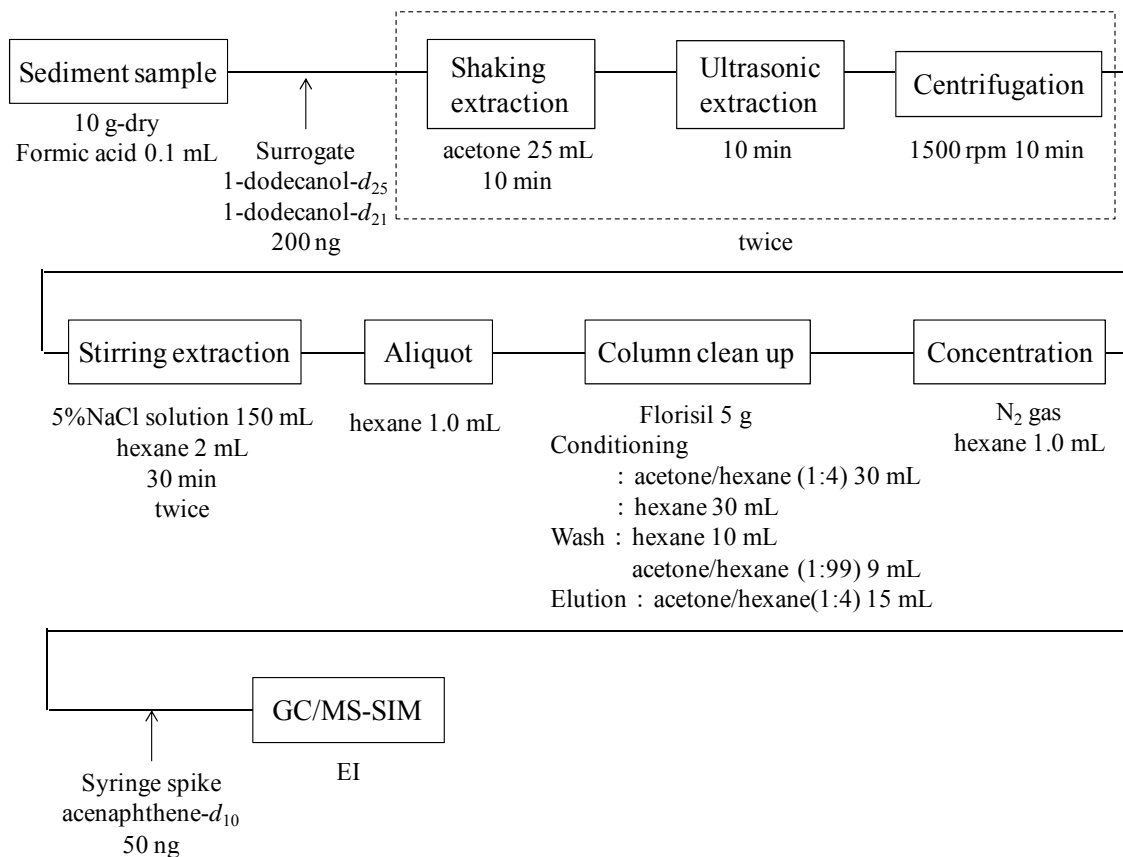
E-mail：30sokan@city.kawasaki.jp

1-Dodecanol, 1-Decanol

This method provides procedures for the determination of 1-dodecanol and 1-decanol in sediment samples and biological samples by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) in EI positive mode.

In case of sediment samples, 1-dodecanol- d_{25} and 1-decanol- d_{21} as surrogates are added to a sample (10.0 g-dry). The sample is extracted by shaking machine and an ultrasonic bath with 25 mL of acetone, twice and centrifuged at 1500 rpm for 10 min after each extraction. The extracts are added to 150 mL of 5% NaCl aqueous solution and 2 mL of hexane, and extracted with hexane, twice. After taking 1 mL of the hexane, the concentrate is loaded to a florisil column (florisil 5 g and sodium sulfate 2 g). The column is washed with 10 mL of hexane and 9 mL of acetone/hexane (1:99) and eluted with 15 mL of acetone/hexane (1:4). The elute is concentrated under a gentle stream of nitrogen gas to 1 mL. Finally, acenaphthene- d_{10} as a syringe spike is added to this concentrate and 1 μ L of the concentrate is injected into GC/MS, 1-dodecanol and 1-decanol are determined. The method detection limit (MDL) of 1-dodecanol and 1-decanol for a sediment sample are 0.0016 μ g/g-dry and 0.0022 μ g/g-dry, respectively. The method quantification limit (MQL) for a sediment sample are 0.0042 μ g/g-dry and 0.0056 μ g/g-dry, respectively. The averages of recoveries ($n = 6$) were 115% (1-dodecanol, CV = 1.4%), 89% (1-decanol, CV = 2.7%), respectively.

In case of biological samples, 1-dodecanol- d_{25} and 1-decanol- d_{21} as surrogates are added to a sample (10.0 g-wet). The sample is extracted by homogenization with 25 mL of acetonitrile, twice and centrifuged at 3000 rpm for 10 min after extraction. The extracts are added to 150 mL of 5% NaCl aqueous solution and 2 mL of hexane, and extracted with hexane, twice. After taking 1 mL of the hexane, the concentrate is loaded to a florisil column (florisil 5 g and sodium sulfate 2 g). The column is washed with 10 mL of hexane and 15 mL of acetone/hexane (1:99) and eluted with 15 mL of acetone/hexane (1:4). The elute is concentrated under a gentle stream of nitrogen gas to 1 mL. Finally, acenaphthene- d_{10} as a syringe spike is added to this concentrate and 1 μ L of the concentrate is injected into GC/MS, 1-dodecanol and 1-decanol are determined. The method detection limit (MDL) of 1-dodecanol and 1-decanol for a biological sample are 0.0014 μ g/g-wet and 0.0022 μ g/g-wet, respectively. The method quantification limit (MQL) for a biological sample are 0.0037 μ g/g-dry and 0.0056 μ g/g-wet, respectively. The averages of recoveries ($n = 7$) were 107% (1-dodecanol, CV = 3.7%), 98% (1-decanol, CV = 5.1%), respectively.



物質名	分析法フローチャート	備考
<p>[1] 1-ト^テカノール [2] 1-テ^カノール</p>	<p>【底質】</p> <p>底質試料 湿重量20g (乾泥10g相当) ギ酸0.1mL</p> <p>↑ サロゲート添加 1-ト^テカノール-<i>d</i>₂₅ 1-テ^カノール-<i>d</i>₂₁ 200 ng</p> <p>振とう抽出 → 超音波抽出 → 遠心分離</p> <p>アセトン 25 mL 10分 10分 1500 rpm 10分</p> <p>2回</p> <p>スターラー抽出 → 分取 → カラムクリーンアップ</p> <p>5%NaCl水 150 mL ヘキサン層 フロリシ^ル 5g ヘキサン 2 mL × 2回 1.0 mL コンテ^イイオンク^タ 30分 : アセトン/ヘキサン(1:4) 30 mL : ヘキサン 30 mL 洗浄 : ヘキサン 20 mL アセトン/ヘキサン(1:99) 9 mL 溶出 : アセトン/ヘキサン(1:4) 15 mL</p> <p>濃縮 → GC/MS-SIM</p> <p>N₂気流下 1.0 mLまで シンジ^スパ^イク添加 EI アセナフテン-<i>d</i>₁₀ 50 ng</p> <p>【生物】</p> <p>生物試料 湿重量10g</p> <p>↑ サロゲート添加 1-ト^テカノール-<i>d</i>₂₅ 1-テ^カノール-<i>d</i>₂₁ 200 ng</p> <p>ホモジナイズ → 遠心分離</p> <p>アセトニトリル 25 mL 3分 3000 rpm 10分</p> <p>2回</p> <p>スターラー抽出 → 分取 → カラムクリーンアップ</p> <p>5%NaCl水 150 mL ヘキサン層 1.0 mL フロリシ^ル 5g ヘキサン 2 mL × 2回 コンテ^イイオンク^タ 30分 : アセトン/ヘキサン(1:4) 30 mL : ヘキサン 30 mL 洗浄 : ヘキサン 10 mL アセトン/ヘキサン(1:99) 15 mL 溶出 : アセトン/ヘキサン(1:4) 15 mL</p> <p>濃縮 → GC/MS-SIM</p> <p>N₂気流下 1.0 mLまで シンジ^スパ^イク添加 EI アセナフテン-<i>d</i>₁₀ 50 ng</p>	<p>分析原理 : GC/MS-SIM-EI</p> <p>検出下限値 【底質】 ($\mu\text{g/g-dry}$) [1] 0.0016 [2] 0.0022</p> <p>【生物】 ($\mu\text{g/g-wet}$) [1] 0.0014 [2] 0.0022</p> <p>分析条件 : 機器 GC : Agilent 7890A MS : JEOL JMS-Q1050GC カラム VF-WAXms (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)</p>