

アクリル酸メチル

Methyl acrylate

IUPAC 名：Methyl prop-2-enoate

別名：メチル=アクリラート

Acrylic acid methyl ester

アクリル酸エチル

Ethyl acrylate

IUPAC 名：Ethyl prop-2-enoate

別名：エチル=アクリラート

Acrylic acid ethyl ester

アクリル酸 *n*-ブチル

Butyl acrylate

IUPAC 名：Butyl prop-2-enoate

別名：ブタン-1-イル=アクリラート

Acrylic acid *n*-butyl ester

アクリル酸イソブチル

Isobutyl acrylate

IUPAC 名：2-Methylpropyl prop-2-enoate

別名：イソブチル=アクリラート

Acrylic acid isobutyl ester

アクリル酸 *tert*-ブチル

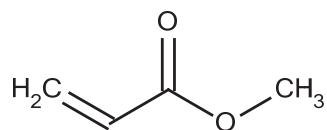
***tert*-Butyl acrylate**

IUPAC 名：*tert*-Butyl prop-2-enoate

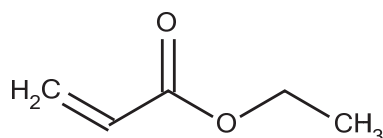
別名：*tert*-ブチル=アクリラート

Acrylic acid *tert*-butyl ester

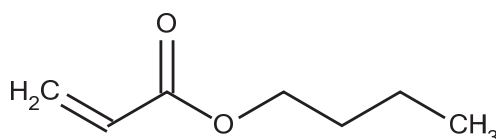
【対象物質の構造】



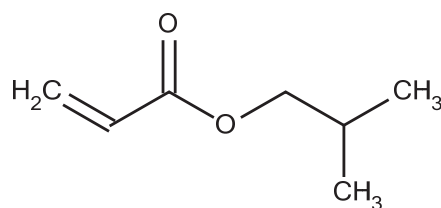
アクリル酸メチル (MA)
CAS 番号 : 96-33-3、分子式 : C₄H₆O₂



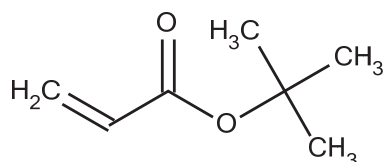
アクリル酸エチル (EA)
CAS 番号 : 140-88-5、分子式 : C₅H₈O₂



アクリル酸 *n*-ブチル (*n*BA)
CAS 番号 : 141-32-2、分子式 : C₇H₁₂O₂



アクリル酸イソブチル (*i*BA)
CAS 番号 : 106-63-8、分子式 : C₇H₁₂O₂



アクリル酸 *tert*-ブチル (*t*BA)
CAS 番号 : 1663-39-4、分子式 : C₇H₁₂O₂

【物理化学的性状】¹⁾

物質名	分子量 (モライソトビツク質量)	沸点 (°C)	融点 (°C)	水溶解度 (mg/L)	log P _{ow}
MA	86.09 (86.0367)	80	-76.5	4.94×10 ⁴	0.80
EA	100.12 (100.0524)	99.4	-71.2	1.50×10 ⁴	1.32
<i>n</i> BA	128.17	146	-64	2.00×10 ³	2.36
<i>i</i> BA	(128.0837)	-	-	-	-
<i>t</i> BA		-	-	-	-

【毒性、用途】

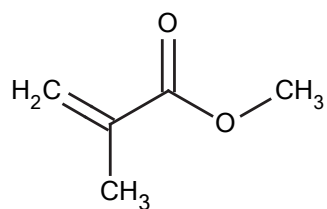
[実験動物に対する急性毒性情報]¹⁾

物質名	毒性 (LD ₅₀ , mg/kg)			用途
MA	マウス	経口	826-840	アクリル樹脂原料
	ラット	経口	227-765	表面加工用樹脂原料
EA	マウス	経口	1300-1800	アクリル繊維原料
	ラット	経口	500-2000	塗料・接着剤原料
<i>n</i> BA	マウス	経口	5880	アクリル樹脂原料
	ラット	経口	900	塗料・接着剤・乳化剤原料
<i>i</i> BA	ラット	経口	7070	塗料・接着剤・合成樹脂原料 合成ゴム改質剤, 繊維加工助剤
<i>t</i> BA	ラット	経口	1047	ラジカル重合コモノマー 塗料・接着剤原料

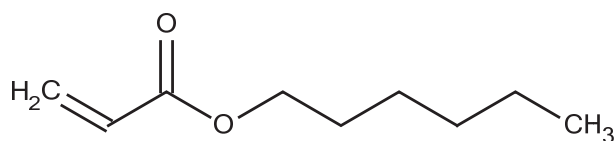
出典

- 1) 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)

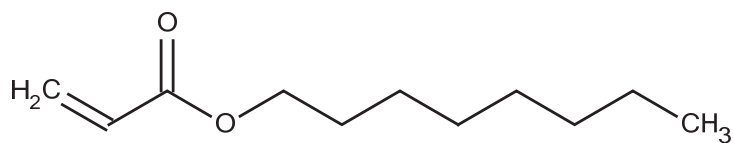
[その他、同時測定を検討した物質]



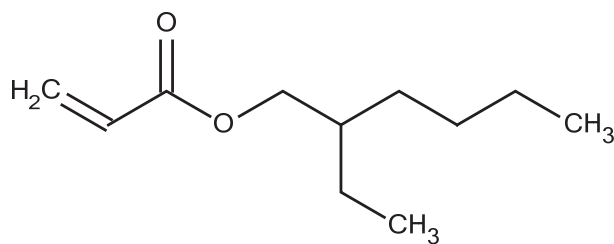
Methyl methacrylate (MM)
CAS 番号 : 80-62-6、分子式 : C₅H₈O₂



n-Hexyl acrylate (*n*HA)
CAS 番号 : 2499-95-8、分子式 : C₉H₁₆O₂



n-Octyl acrylate (*n*OA)
CAS 番号 : 2499-59-4、分子式 : C₁₁H₂₀O₂



2-Ethylhexyl acrylate (2EHA)
CAS 番号 : 103-11-7、分子式 : C₁₁H₂₀O₂

§1 分析法

(1) 分析法の概要

塩化ナトリウムを入れたバイアル瓶に水質試料を取り、内標準を添加してヘッドスペース-GC/MS-SIM で定量する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

アクリル酸メチル (MA)	: 東京化成工業製 (>99.0%)
アクリル酸エチル (EA)	: 東京化成工業製 (>99.0%)
アクリル酸ブチル (<i>n</i> BA)	: 東京化成工業製 (>99.0%)
アクリル酸イソブチル (<i>i</i> BA)	: 東京化成工業製 (>99.0%)
アクリル酸 tert-ブチル (<i>t</i> BA)	: 東京化成工業製 (>98.0%)
アクリル酸メチル- <i>d</i> ₆ (MA- <i>d</i> ₆)	: CDN ISOTOPES 製 (99.3%- <i>d</i> ₆)
メタノール	: 富士フイルム和光純薬製 LC/MS 用
塩化ナトリウム	: 富士フイルム和光純薬製 水質試験用
<i>L</i> (+)-アスコルビン酸	: 富士フイルム和光純薬製 特級
精製水 (注1)	: エビアン 伊藤園・伊藤忠ミネラルウォーターズ

(以下、同時測定を検討した物質)

アクリル酸ヘキシル (<i>n</i> HA)	: 東京化成工業製 (>99.0%)
アクリル酸 2-エチルヘキシル (2EHA)	: 東京化成工業製 (>99.0%)
アクリル酸オクチル (<i>n</i> OA)	: 東京化成工業製 (>99.0%)
メタクリル酸メチル (MM)	: 東京化成工業製 (>99.0%)
メタクリル酸エチル (EM)	: 東京化成工業製 (>98.0%)

【標準液の調製】

〔標準原液〕

各標準品 10.0 mg を正確に量り取り、メタノール 100 mL に溶解し、100 µg/mL の標準原液を調製する。

〔内標準液〕

アクリル酸メチル-*d*₆ 5.0 mg を正確に量り取り、メタノール 50 mL に溶解し、

100 µg/mL の内標準原液を調製する。内標準原液をメタノールで希釈し、1.0 µg/mL の内標準液を調製する。

〔検量線用混合標準液〕

各標準原液をメタノールで希釈し、0.50 µg/mL (MA)、0.20 µg/mL (EA)、0.10 µg/mL (*n*BA, *i*BA, *t*BA)の検量線用混合標準液を調製する。

【器具】

バイアルビン：ヘッドスペース測定用(20 mL)、シリコン/PTFE セプタム付きキャップ、メスフラスコ、ホールピペット、マイクロシリンジ (注2)

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

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「試料の採取及び検体の調製等」に従う。試料は、容量100 mL程度のふらん瓶またはシリコン/PTFE セプタム付きねじ口瓶に、気泡が入らないように採取する。

分析は試料採取後直ちに行うことが原則であるが、行えない場合は、1.0 g/L相当になるようにアスコルビン酸を添加し、汚染のない冷暗所(10°C以下)にて凍結しないように保存する。

【試料の前処理及び試験液の調製】

水質試料10 mLを泡立てないよう、あらかじめ塩化ナトリウム3.0 g(試料が海水の場合2.7 g)を入れたヘッドスペース測定用バイアル瓶に分取する。直ちに、内標準液5.0 µLを添加して密栓する。塩化ナトリウムが完全に溶解するまで混合したものを試験液とする。

【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】に従って調製したものを空試験液とする。

【測定】

〔GC/MS 測定条件〕

〔GC/MS 条件〕(注3)

使用機種 : SHIMADZU 製 GCMS-TQ8030
カラム : Restek 製 Rtx-624 (60 m × 0.25 mm, 1.4 µm)

カラム温度 : 40°C(1 min)→10°C/min→220°C (7 min)
 注入方法 : スプリット (スプリット比 5:1)
 キャリアーガス : ヘリウム (31.2 cm/s)
 イオン源温度 : 220°C
 イオン化電流 : 40 μ A
 イオン化電圧 : 70 V
 測定モード : SIM

[ヘッドスペース条件]

使用機種 : SHIMADZU 製 HS-20 Trap
 平衡条件 : 70°C, 30 min
 試料導入方式 : トラップ注入、TenaxTA (50-60 mg)
 トラップ温度 : 10°C
 ドライパージ時間 : 3 min
 脱着温度 : 200°C
 脱着時間 : 1 min
 トランスファー温度 : 200°C

物質名	モニターイオン (m/z)	
	定量	確認
アクリル酸メチル	55	85, (58) (注 4)
アクリル酸エチル	55	99, 73
アクリル酸 <i>n</i> -ブチル	55	73, 85
アクリル酸イソブチル	55	73, 85
アクリル酸 <i>tert</i> -ブチル	55	113, 73
アクリル酸メチル- d_6	58	90, 64
アクリル酸ヘキシル	55	73, 84
アクリル酸 2-エチルヘキシル	55	70, 83
アクリル酸オクチル	55	70, 83
メタクリル酸メチル	69	100, 85
メタクリル酸エチル	69	99, 86

[検量線]

精製水 10 mL を泡立てないように、あらかじめ塩化ナトリウム 3.0 g を入れたヘッドスペース測定用バイアル瓶に分取する。直ちに、検量線用混合標準液 1.0~20 μ L 及び内標準液 5.0 μ L を添加し、密栓する。塩化ナトリウムが完全に溶解するまで混合した後、ヘッドスペース-GC/MS-SIM で分析する。対象物質と内標準

の濃度比及び得られたピーク面積比を用いて検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 10 mL をヘッドスペース-GC/MS を用いて測定し、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濃度を求める。

〔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/μL) × 添加する内標準の容量 (μL))

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。

$$Q = 5.0 \text{ (ng)}$$

(= 添加内標準の濃度 (1.0 ng/μL) × 添加内標準の容量 (5.0 μL))

$$V = 0.010 \text{ (L)}$$

即ち、

$$C = R \times 500 \text{ (ng/L)}$$

である。

〔装置検出下限 (IDL) 〕

本分析に用いたヘッドスペース-GC/MS の IDL を表 1 に示す (注 5)。

表 1 IDL の算出結果

物質名	試料量 (L)	IDL (ng/mL)
アクリル酸メチル	0.010	0.011
アクリル酸エチル	0.010	0.0054
アクリル酸 <i>n</i> -ブチル	0.010	0.0018
アクリル酸イソブチル	0.010	0.0023
アクリル酸 <i>tert</i> -ブチル	0.010	0.0025

〔分析方法の検出下限 (MDL)及び定量下限 (MQL)〕

本分析の MDL 及び MQL を表 2 に示す (注 6)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料	試料量 (L)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	MQL ($\mu\text{g/L}$)
アクリル酸メチル	河川水	0.010	0.018	0.046
アクリル酸エチル	河川水	0.010	0.0063	0.016
アクリル酸 <i>n</i> -ブチル	河川水	0.010	0.0039	0.010
アクリル酸イソブチル	河川水	0.010	0.0027	0.0069
アクリル酸 <i>tert</i> -ブチル	河川水	0.010	0.0050	0.013

注 解

- (注1) 使用する精製水は、あらかじめブランクが無いことを確認しておく。精製水に起因するブランクを差し引くことはできない。なお、精製水にはエビアン、超純水（富士フイルム和光純薬製、LCMS 分析用）が使用可能であった。
- (注2) マイクロシリンジを使用する場合に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。また、ガラス器具は JIS R 3505 に記載のクラス A のものを使用する。
- (注3) ヘッドスペース-GC/MS の条件は、本測定に使用した機種（島津製作所製 HS-20 Trap + GCMS-TQ8030）特有のものである。機種によって最適条件が異なる。
- (注4) アクリル酸メチルのフラグメントイオンに m/z 58 が含まれるが、内標準のアクリル酸メチル- d_6 の定量イオンを m/z 58 とした。本分析条件では、保持時間が異なるため支障は生じなかったが、カラムのコンディショニングや高濃度のアクリル酸メチルが含まれる場合、分離困難となる恐れがある。その場合は、アクリル酸メチル- d_6 の定量イオンとして m/z 90 を用いる。

(注5) IDL は、「化学物質環境実態調査の手引き」(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。

表 3 IDL の算出結果

物質名	MA	EA	nBA	iBA	tBA
試料量 (L)	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
試料濃度 (ng/mL)	0.050	0.020	0.010	0.010	0.010
結果 1 (ng/mL)	0.0445	0.0191	0.0149	0.0138	0.0135
結果 2 (ng/mL)	0.0390	0.0205	0.0154	0.0124	0.0134
結果 3 (ng/mL)	0.0427	0.0174	0.0145	0.0125	0.0124
結果 4 (ng/mL)	0.0438	0.0193	0.0151	0.0126	0.0126
結果 5 (ng/mL)	0.0416	0.0198	0.0151	0.0125	0.0125
結果 6 (ng/mL)	0.0373	0.0220	0.0158	0.0132	0.0141
結果 7 (ng/mL)	0.0445	0.0196	0.0145	0.0120	0.0127
平均値 (ng/mL)	0.04191	0.01967	0.01504	0.01271	0.01303
標準偏差 (ng/mL)	0.00281	0.00140	0.00047	0.00060	0.00064
IDL (ng/mL)	0.011	0.0054	0.0018	0.0023	0.0025
S/N	9.5	7.1	11	14	9.8
CV (%)	6.7	7.1	3.1	4.7	4.9

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

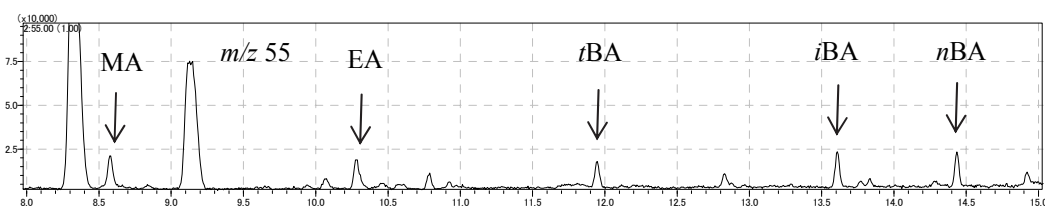


図 1 IDL 測定時のクロマトグラム

(注6) 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、表 4 のとおり算出した。また、図 2 に MDL 測定時のクロマトグラムを示す。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	MA	EA	nBA	iBA	tBA
試料	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水
試料量 (L)	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
標準添加量 (μg)	0.00050	0.00020	0.00010	0.00010	0.00010
試料濃度 (μg/L)	0.050	0.020	0.010	0.010	0.010
操作ブランク平均 (μg/L) ^{*1}	< 0.018	< 0.0063	< 0.0039	< 0.0027	< 0.0050
無添加平均 (μg/L) ^{*2}	< 0.018	< 0.0063	< 0.0039	< 0.0027	< 0.0050
結果 1 (μg/L)	0.0562 (112)	0.0225 (113)	0.0098 (98)	0.0107 (107)	0.0106 (106)
結果 2 (μg/L)	0.0704 (141)	0.0195 (98)	0.0080 (80)	0.0120 (120)	0.0140 (140)
結果 3 (μg/L)	0.0594 (119)	0.0228 (114)	0.0105 (105)	0.0119 (119)	0.0120 (120)
結果 4 (μg/L)	0.0633 (127)	0.0229 (115)	0.0107 (107)	0.0127 (127)	0.0135 (135)
結果 5 (μg/L)	0.0599 (120)	0.0231 (116)	0.0109 (109)	0.0125 (125)	0.0116 (116)
結果 6 (μg/L)	0.0599 (120)	0.0250 (125)	0.0104 (104)	0.0116 (116)	0.0118 (118)
結果 7 (μg/L)	0.0587 (117)	0.0222 (111)	0.0096 (96)	0.0113 (113)	0.0108 (108)
平均値 (μg/L)	0.06111	0.02257	0.009986	0.01181	0.01204
標準偏差 (μg/L)	0.00460	0.00163	0.000992	0.000689	0.00128
MDL (μg/L) ^{*3}	0.018	0.0063	0.0039	0.0027	0.0050
MQL (μg/L) ^{*4}	0.046	0.016	0.010	0.0069	0.013
S/N	16	9.2	12	12	10
CV (%)	7.5	7.2	9.9	5.8	11

*1 : 空試験液を測定した値の平均値 (n = 3)

*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 = 3)

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

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

*5 : 括弧内の値は回収率

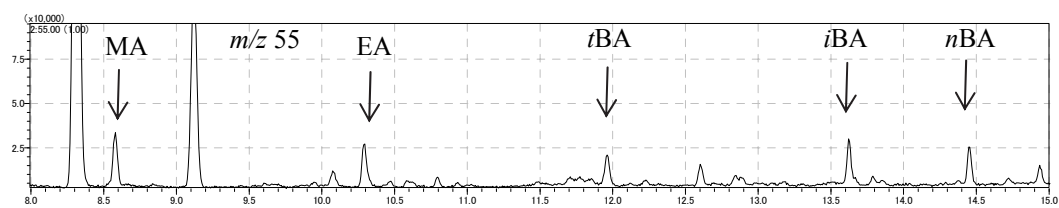


図2 MDL測定時のクロマトグラム

§2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

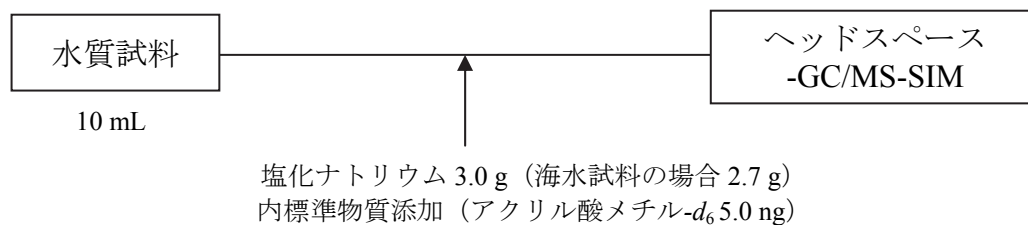


図 3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線を図 4-1～図 4-5 に、検量線作成用データを表 5 に示す。なお、検量線は直線性が認められる範囲で作成した。

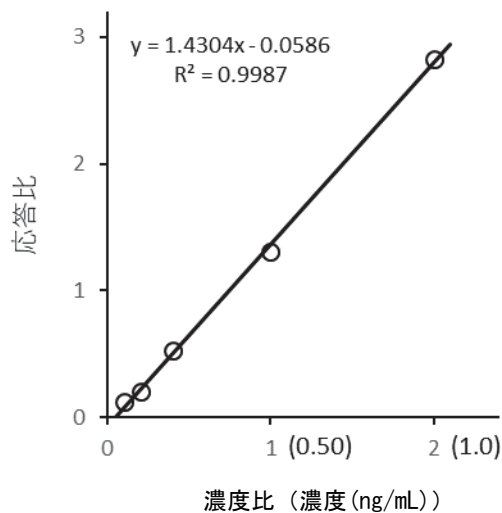


図 4-1 アクリル酸メチルの検量線 (濃度範囲 : 0.050 ~ 1.0 ng/mL)

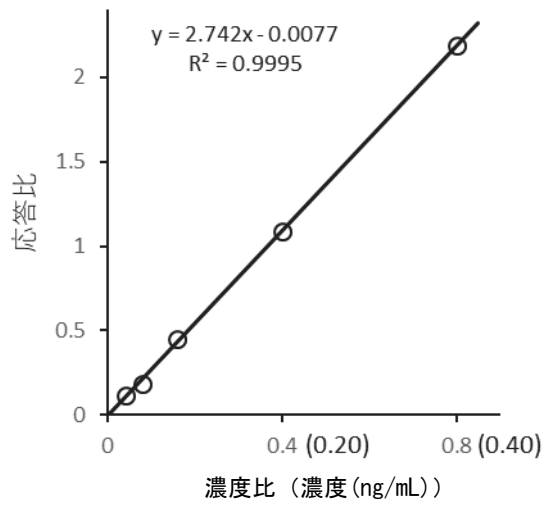


図 4-2 アクリル酸エチルの検量線 (濃度範囲 : 0.020 ~ 0.40 ng/mL)

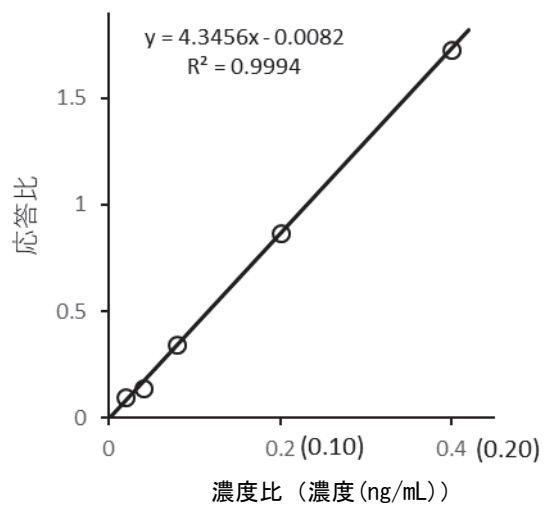


図 4-3 アクリル酸 *n*-ブチルの検量線 (濃度範囲 : 0.010 ~ 0.20 ng/mL)

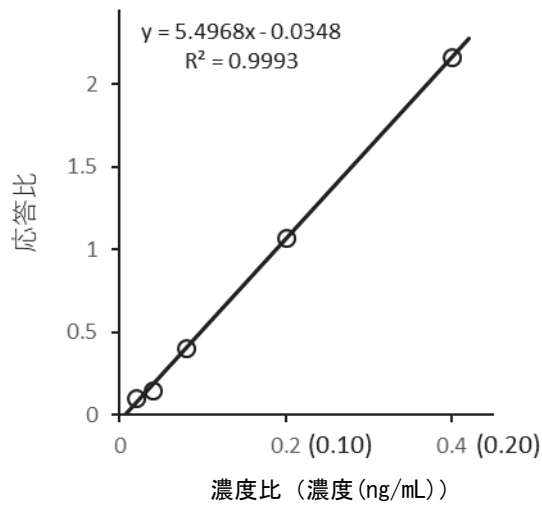


図 4-4 アクリル酸イソブチルの検量線 (濃度範囲 : 0.010 ~ 0.20 ng/mL)

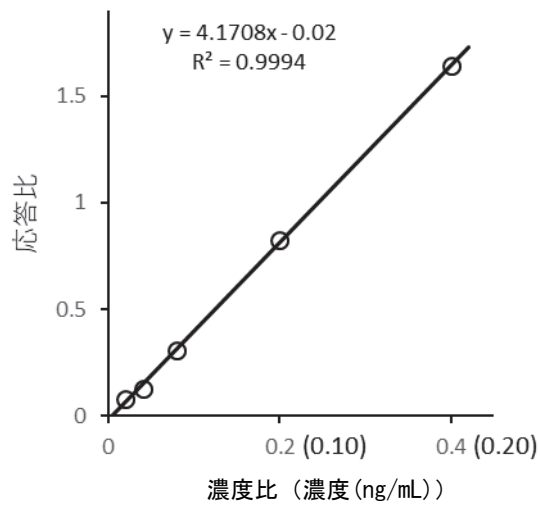


図 4-5 アクリル酸 *tert*-ブチルの検量線 (濃度範囲 : 0.010 ~ 0.20 ng/mL)

表 5-1 検量線作成用データ(MA)

標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	濃度比 (C _s /C _{is} [*])	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		MA (A _s)	MA-d ₆ (A _{is})	
0.050	0.10	59503	488818	0.122
0.10	0.20	100614	494906	0.203
0.20	0.40	257103	482231	0.533
0.50	1.0	563233	428834	1.313
1.0	2.0	1359376	480653	2.828

* : 内標準物質濃度 0.50 ng/mL

表 5-2 検量線作成用データ(EA)

標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	濃度比 (C _s /C _{is} [*])	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		EA (A _s)	MA-d ₆ (A _{is})	
0.020	0.040	58307	488818	0.119
0.040	0.080	89748	494906	0.181
0.080	0.16	215338	482231	0.447
0.20	0.40	465665	428834	1.086
0.40	0.80	1050985	480653	2.187

* : 内標準物質濃度 0.50 ng/mL

表 5-3 検量線作成用データ(nBA, iBA, tBA)

標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	濃度比 (C _s /C _{is} [*])	応答値				応答比		
		nBA (A _s)	iBA (A _s)	tBA (A _s)	MA-d ₆ (A _{is})	nBA (A _s /A _{is})	iBA (A _s /A _{is})	tBA (A _s /A _{is})
0.010	0.020	47021	50505	40286	488818	0.096	0.103	0.082
0.020	0.040	69388	73526	61924	494906	0.140	0.149	0.125
0.040	0.080	165049	196904	148952	482231	0.342	0.408	0.309
0.10	0.20	372642	459505	353783	428834	0.869	1.072	0.825
0.20	0.40	830154	1039204	790733	480653	1.727	2.162	1.645

* : 内標準物質濃度 0.50 ng/mL

[クロマトグラム]

アクリル酸エステル類、アクリル酸メチル- d_6 およびメタクリル酸エステル類の定量イオンのクロマトグラムを図 5-1 に、確認イオンのクロマトグラムを図 5-2~5-4 に示す。

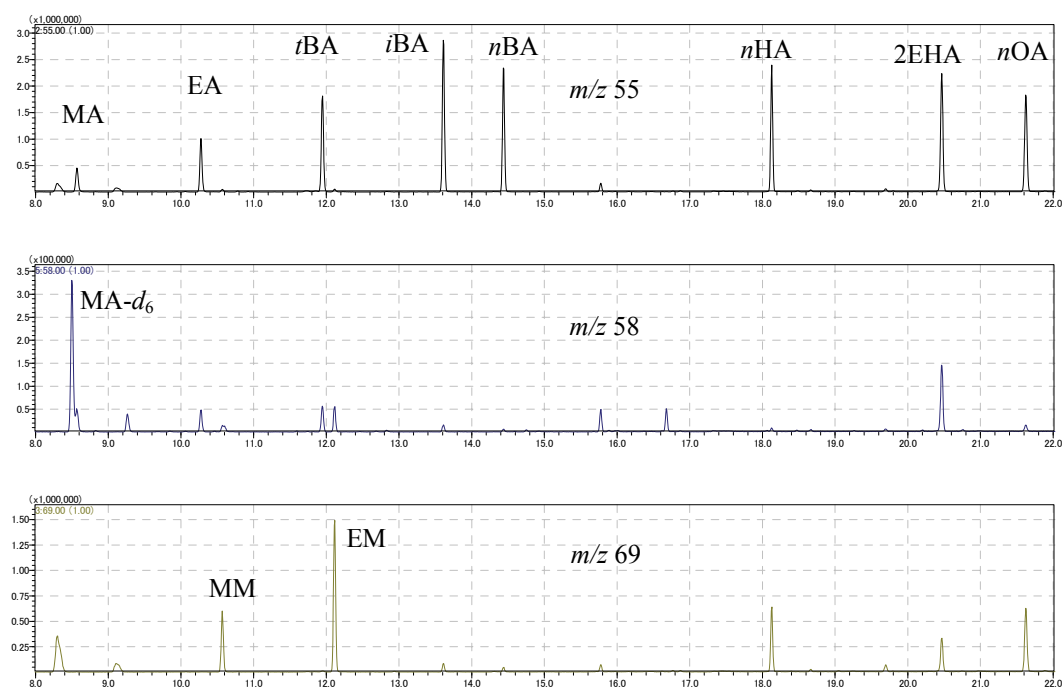


図 5-1 標準液の SIM クロマトグラム (定量イオン)
(アクリル酸エステル類; m/z 55、アクリル酸メチル- d_6 ; m/z 58、メタクリル酸エステル類; m/z 69)

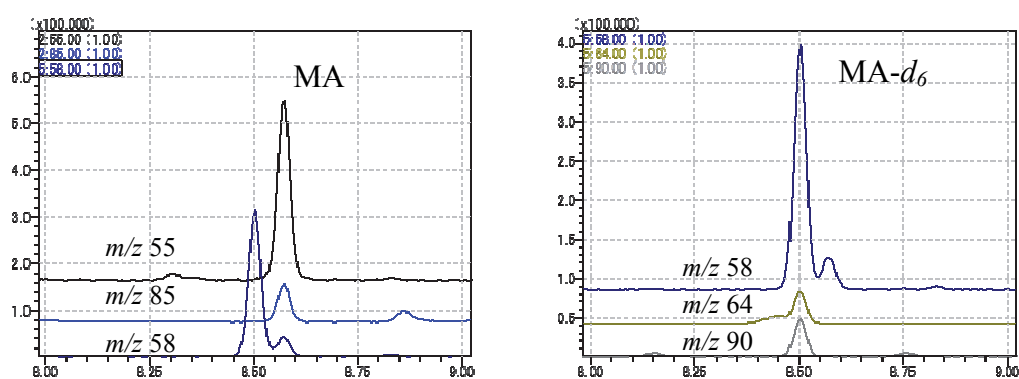


図 5-2 標準液の SIM クロマトグラム
(左図 : アクリル酸メチル、右図 : アクリル酸メチル- d_6)

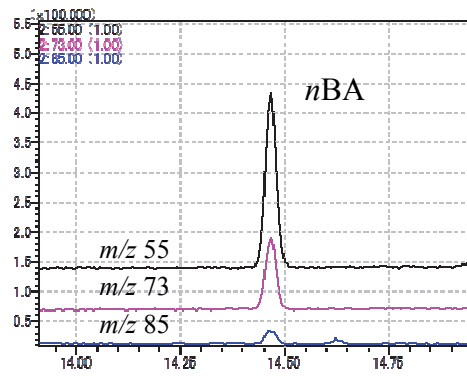
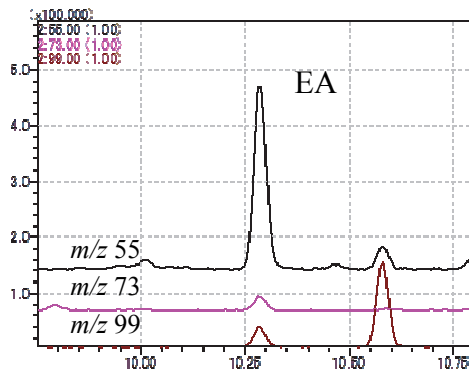


図 5-3 標準液の SIM クロマトグラム
(左図：アクリル酸エチル、右図：アクリル酸 *n*-ブチル)

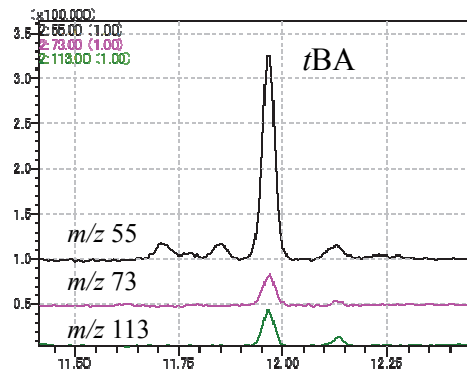
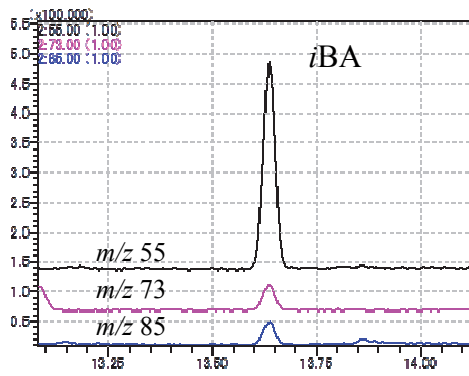


図 5-4 標準液の SIM クロマトグラム
(左図：アクリル酸イソブチル、右図：アクリル酸 *tert*-ブチル)

[マススペクトル]

各標準物質のマススペクトルを図 6-1～6-6 に示す。

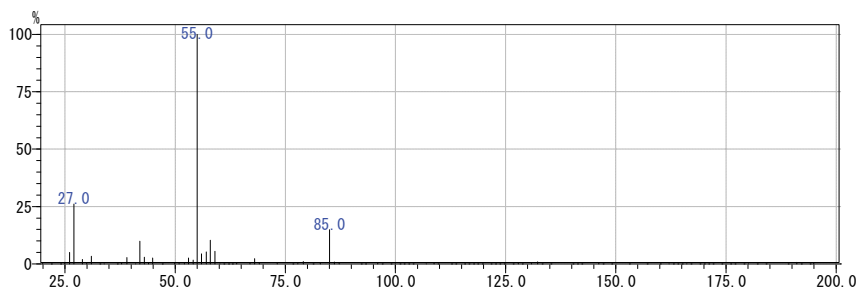


図 6-1 アクリル酸メチルのマススペクトル

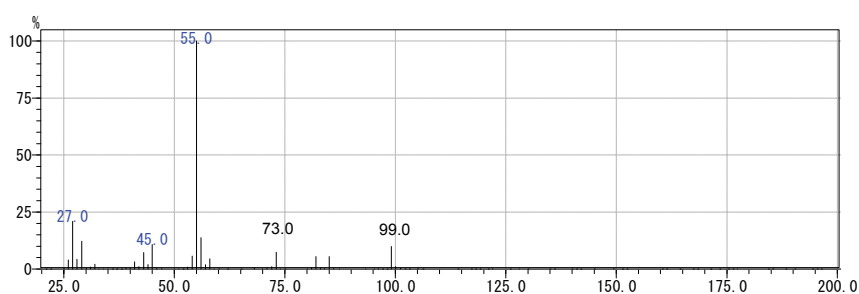


図 6-2 アクリル酸エチルのマススペクトル

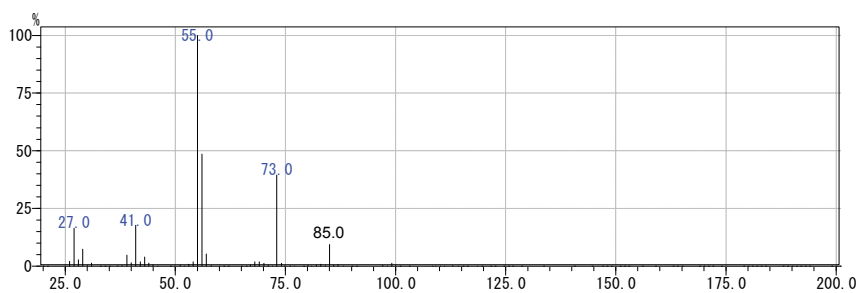


図 6-3 アクリル酸 *n*-ブチルのマススペクトル

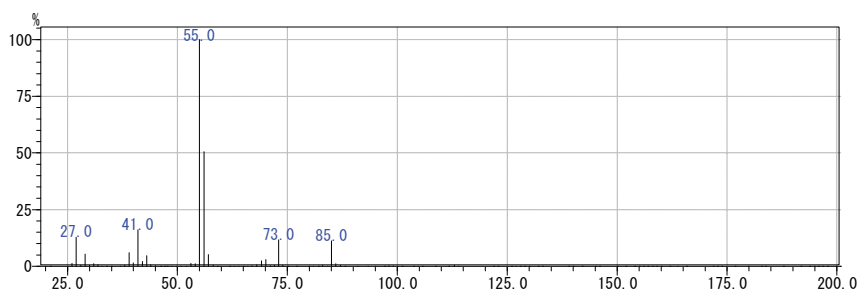


図 6-4 アクリル酸イソブチルのマススペクトル

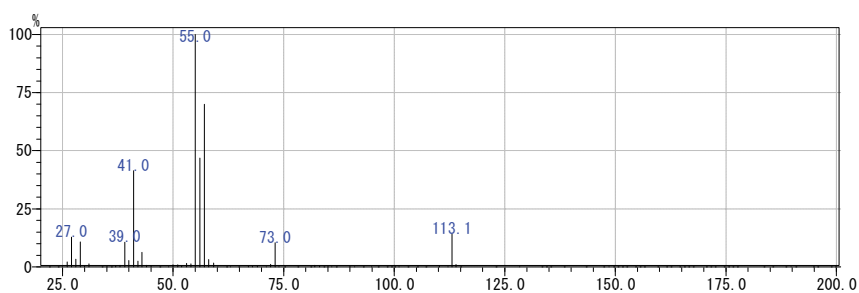


図 6-5 アクリル酸 *tert*-ブチルのマススペクトル

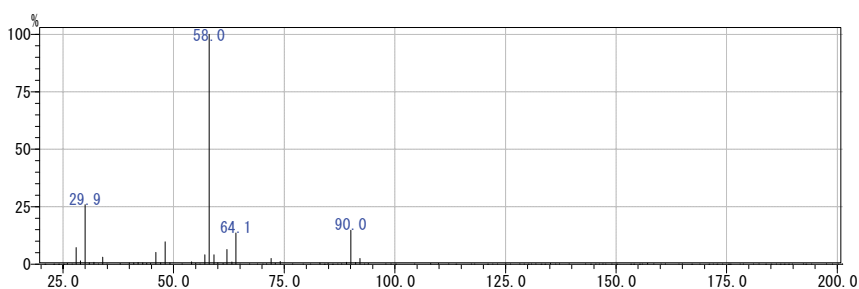


図 6-6 アクリル酸メチル-*d*₆のマススペクトル

〔操作ブランク〕

操作ブランク試験の結果はいずれも MDL レベル以下であった（表 6）。操作ブランクのクロマトグラフを図 7-1 に示す。

また、ヘッドスペース測定用セプタム付きキャップの材質の違いによる比較を行ったものを図 7-2 に示す。いずれも MDL レベル以下であったが、全体的にシリコン/PTFE 製の方がブランクレベルは低かった。

表 6 操作ブランク試験結果

物質名	試験数	検出濃度 (ng/mL)
アクリル酸メチル		< 0.018
アクリル酸エチル		< 0.0063
アクリル酸 <i>n</i> -ブチル	3	< 0.0039
アクリル酸イソブチル		< 0.0027
アクリル酸 <i>tert</i> -ブチル		< 0.0050

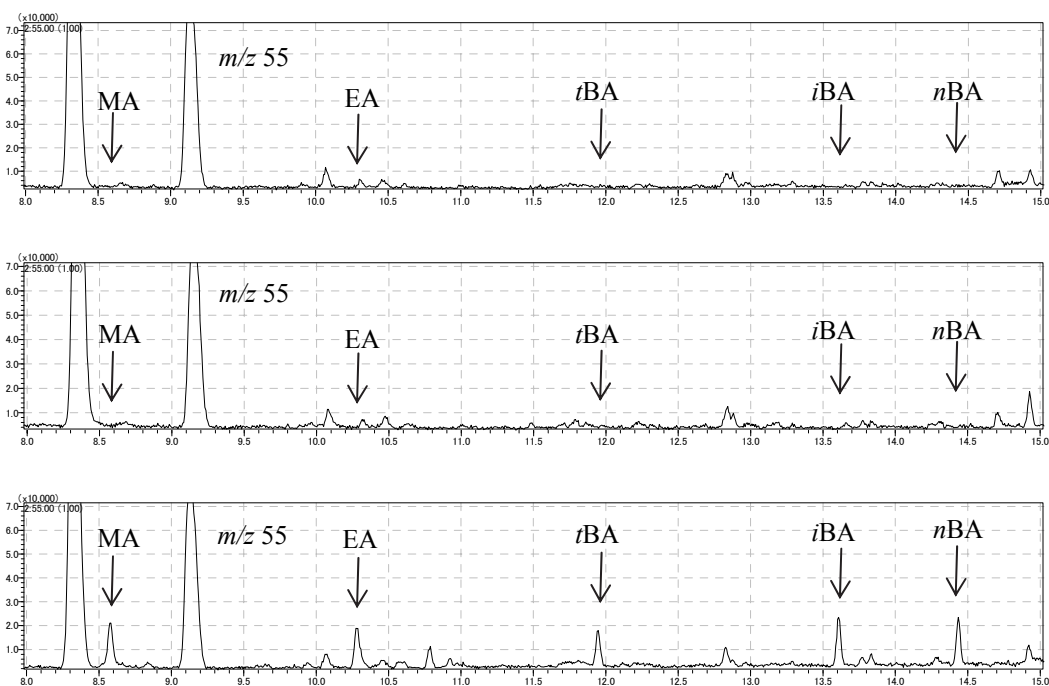


図 7-1 操作ブランクのクロマトグラム
 (上図 ; 超純水 (富士フィルム和光純薬製)、中図 ; エビアン、
 下図 ; IDL 測定時)

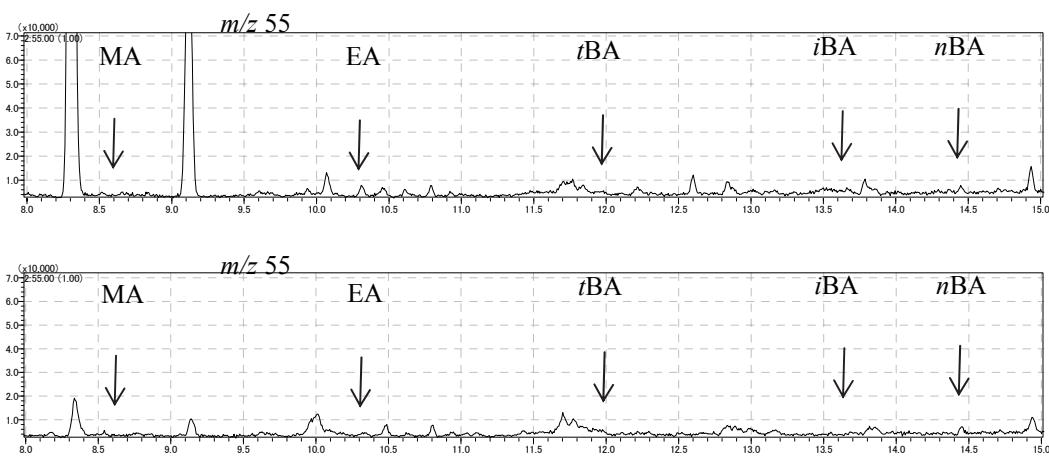


図 7-2 操作ブランクのクロマトグラム (セプタムの比較)
 (上図 ; ブチル/PTFE、下図 ; シリコン/PTFE)

〔添加回収試験〕

河川水、海水への標準物質添加回収試験結果を表 7 に、クロマトグラムを図 8-1 及び 8-2 に示す。

表 7 添加回収試験結果

物質名	試料	試料量 (L)	試料濃度 (ng/mL)	試験 数	検出濃度 (ng/mL)	回収率 (%)	変動係数 (%)
MA	河川水	0.010	0	2	<0.018	-	-
		0.010	1.0	2	1.1	106	-
		0.010	0.050	7	0.061	122	7.5
	海水	0.010	0	2	<0.018	-	-
		0.010	1.0	2	1.0	104	-
EA	河川水	0.010	0	2	<0.0063	-	-
		0.010	1.0	2	1.1	105	-
		0.010	0.020	7	0.023	113	7.2
	海水	0.010	0	2	<0.0063	-	-
		0.010	1.0	2	0.98	98.0	-
nBA	河川水	0.010	0	2	<0.0039	-	-
		0.010	1.0	2	1.1	106	-
		0.010	0.010	7	0.010	100	9.9
	海水	0.010	0	2	<0.0039	-	-
		0.010	1.0	2	0.95	94.9	-
iBA	河川水	0.010	0	2	<0.0027	-	-
		0.010	1.0	2	1.1	107	-
		0.010	0.010	7	0.012	118	5.8
	海水	0.010	0	2	<0.0027	-	-
		0.010	1.0	2	0.98	98.4	-
tBA	河川水	0.010	0	2	<0.0050	-	-
		0.010	1.0	2	1.0	103	-
		0.010	0.010	7	0.012	120	10.6
	海水	0.010	0	2	<0.0050	-	-
		0.010	1.0	2	0.97	96.9	-

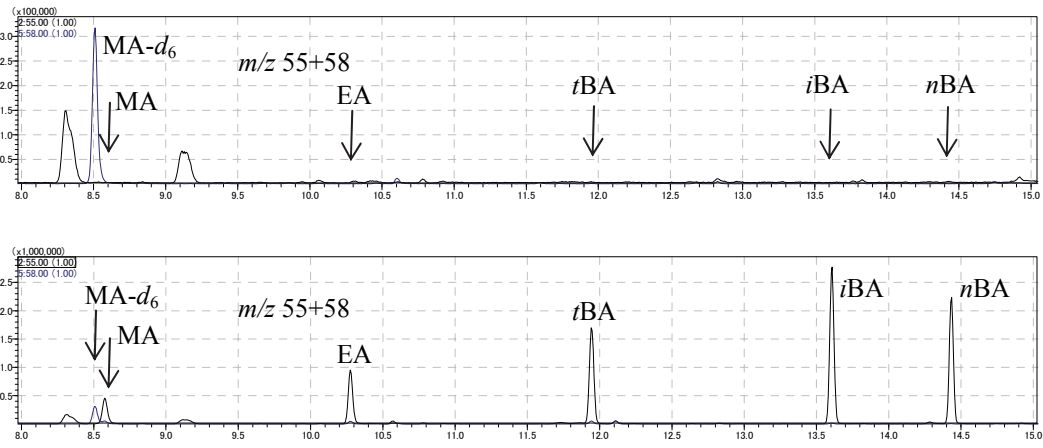


図 8-1 添加回収試験（海水）のクロマトグラム
 (上図；無添加試料、下図；添加試料 1.0 ng/mL)

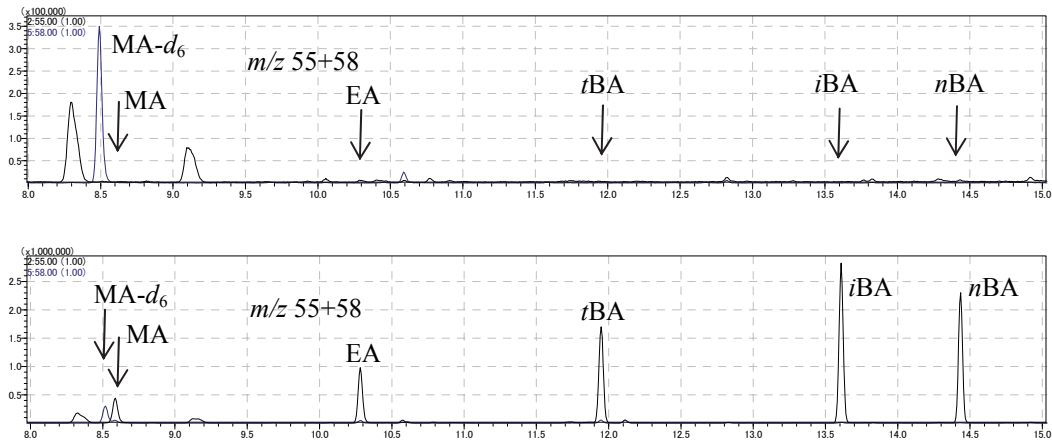


図 8-2 添加回収試験（河川水）のクロマトグラム
 (上図；無添加試料、下図；添加試料 1.0 ng/mL)

〔分解性スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング試験結果を表 8 に示す。

表 8 分解性スクリーニング試験結果

物質名	pH	試験数	調製濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	検出濃度(ng/mL) (残存率(%))*		
				1 時間 放置後	7 日間放置後	
					暗所	明所
MA	5	2	0.50	0.48 (96)	0.48 (97)	-
	7	2	0.50	0.47 (94)	0.51 (102)	0.53 (105)
	9	2	0.50	0.48 (97)	0.44 (88)	-
EA	5	2	0.20	0.20 (98)	0.19 (94)	-
	7	2	0.20	0.23 (117)	0.21 (106)	0.22 (111)
	9	2	0.20	0.20 (101)	0.18 (88)	-
<i>n</i> BA	5	2	0.10	0.10 (101)	0.094 (94)	-
	7	2	0.10	0.13 (125)	0.11 (114)	0.13 (125)
	9	2	0.10	0.11 (108)	0.062 (62)	-
<i>i</i> BA	5	2	0.10	0.099 (99)	0.094 (94)	-
	7	2	0.10	0.10 (103)	0.091 (91)	0.096 (96)
	9	2	0.10	0.11 (111)	0.067 (67)	-
<i>t</i> BA	5	2	0.10	0.10 (103)	0.10 (100)	-
	7	2	0.10	0.091 (91)	0.083 (83)	0.087 (87)
	9	2	0.10	0.10 (104)	0.081 (81)	-

* 残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

〔保存性試験〕

保存性試験結果を表 9 に示す。河川水及び海水の保存性試験は、アクリル酸エステル類(MA, EA, *n*BA, *i*BA, *t*BA)を添加した各試料を 100 mL ふらん瓶に気泡が入らないように密栓し、冷暗所に保存した。保存性を高める目的で、1.0 g/L 相当のアスコルビン酸を添加した試料と比較を行った。各保存期間経過後に内標準液を添加して測定した。

7 日後の試料において、アスコルビン酸を添加しない試料は残存率の低下が認められたが、添加した試料においては、残存率は良好な結果であった。

表9 保存性試験結果

物質名	試料	アスコ ルビン 酸添加	調製濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	検出濃度(ng/mL) (残存率(%)*)				
				保存期間 (日)				
				当日	1	3	5	7
MA	河川水	無	0.50	-	0.59 (117)	-	-	0.32 (64)
		有	0.50	0.45 (90)	0.45 (90)	0.43 (86)	0.45 (90)	0.45 (91)
	海水	無	0.50	-	0.50 (100)	-	-	0.64 (127)
		有	0.50	0.43 (86)	0.45 (90)	0.44 (89)	0.46 (91)	0.49 (97)
EA	河川水	無	0.20	-	0.12 (63)	-	-	0 (0)
		有	0.20	0.18 (90)	0.19 (95)	0.18 (90)	0.19 (95)	0.19 (94)
	海水	無	0.20	-	0.17 (85)	-	-	0.045 (22)
		有	0.20	0.18 (89)	0.23 (113)	0.18 (92)	0.18 (92)	0.20 (99)
nBA	河川水	無	0.10	-	0.054 (54)	-	-	0 (0)
		有	0.10	0.093 (93)	0.095 (95)	0.086 (86)	0.090 (90)	0.091 (91)
	海水	無	0.10	-	0.079 (79)	-	-	0.018 (18)
		有	0.10	0.083 (83)	0.11 (108)	0.089 (89)	0.086 (86)	0.092 (92)
iBA	河川水	無	0.10	-	0.081 (81)	-	-	0.0050 (5)
		有	0.10	0.092 (92)	0.095 (95)	0.088 (88)	0.094 (94)	0.094 (94)
	海水	無	0.10	-	0.094 (94)	-	-	0.061 (61)
		有	0.10	0.84 (84)	0.12 (122)	0.089 (89)	0.087 (87)	0.094 (94)
tBA	河川水	無	0.10	-	0.097 (97)	-	-	0.059 (59)
		有	0.10	0.097 (97)	0.099 (99)	0.095 (95)	0.096 (96)	0.096 (96)
	海水	無	0.10	-	0.10 (103)	-	-	0.086 (86)
		有	0.10	0.086 (86)	0.12 (119)	0.089 (89)	0.091 (91)	0.096 (96)

* 残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

〔塩析効果の検討〕

試料中の塩濃度が測定値に与える影響を確認するため、超純水（和光純薬製）、エビアン及びそれぞれに塩化ナトリウム 3.0 g を加えた溶液に、アクリル酸エステル類各 1.0 ng/mL を添加した試料について測定を行った。各溶液における塩析効果による各物質のピーク面積の変化を表 10 に示す。なお、結果は超純水中のアクリル酸メチル(MA)の検出面積を 1 とした相対値で表示する。

その結果、塩化ナトリウム 3.0 g を加えた溶液では、ピーク面積が約 3~4 倍に増加した。よって、測定試料には 30%相当の塩化ナトリウムを加えることとした。

表 10 塩析効果によるピーク面積の変化（超純水中の MA の面積を 1 とする）

試料	MA	EA	<i>n</i> BA	<i>i</i> BA	<i>t</i> BA
超純水	1	1.57	3.14	4.53	3.83
超純水+NaCl	3.19	6.11	12.6	16.1	10.5
エビアン	1.14	1.63	3.18	4.60	4.06
エビアン+ NaCl	3.16	5.94	12.7	16.1	10.5

〔環境試料の分析〕

本法により、福岡県内の海水及び河川水の分析を行った結果、アクリル酸エステル類（MA, EA, *n*BA, *i*BA, *t*BA）は検出されなかった。クロマトグラムを図 8-1 及び図 8-2 に示す。

【評価】

環境水中のアクリル酸エステル類（MA, EA, *n*BA, *i*BA, *t*BA）の定量分析法を開発した。本法の MDL は 0.0027~0.018 µg/L、MQL は 0.0069~0.046 µg/L であり、操作ブランクは不検出であった。また、河川水及び海水の環境試料からはアクリル酸エステル類は検出されなかった。

河川水を用いた添加回収試験（添加量 0.10~0.50 ng）における回収率は、100~122%（変動係数 5.8~10.6%）であった。また、海水を用いた添加回収試験（添加量 10 ng）における回収率は、94.9~104%であった。

以上の結果から、本法は環境水中に含まれる 0.003~0.02 ng/L オーダーのアクリル酸エステル類（MA, EA, *n*BA, *i*BA, *t*BA）の検出に適用可能であると判断される。

【参考文献】

- 1) 化学物質と環境 平成 24 年度化学物質分析法開発調査報告書 (アクリル酸 *n*-ブチル他)、環境省(2013)

【担当者連絡先】

所属先名称 : 福岡県保健環境研究所

所属先住所 : 〒818-0135 福岡県太宰府市向佐野 39

TEL : 092-921-9946、FAX : 092-928-1203

担当者名 : 飛石和大

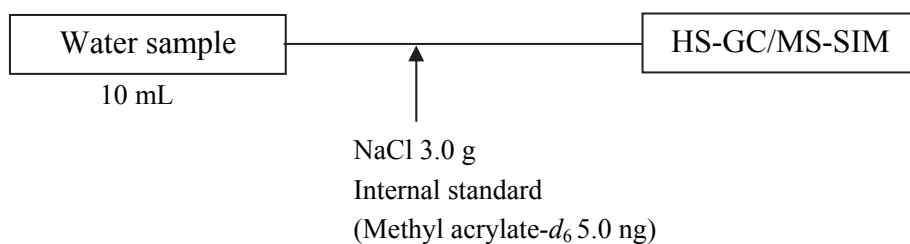
E-mail : tobiishi@fihes.pref.fukuoka.jp

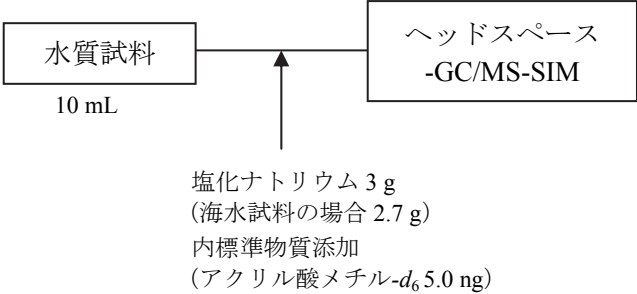
Methyl acrylate, Ethyl acrylate, Butyl acrylate, Isobutyl acrylate, *tert*-Butyl acrylate

This method provides procedures for the determination of methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, isobutyl acrylate and *tert*-butyl acrylate in water samples by gas chromatography/quadrupole mass spectrometry equipped with a head-space auto sampler (HS-GC/MS).

The analytes are determined in the selected-ion-monitoring mode. The method detection limit (MDL) and the quantification limit (MQL) are 0.0027 - 0.018 $\mu\text{g/L}$ and 0.0069 - 0.046 $\mu\text{g/L}$, respectively. The average recovery ($n=7$) from river water samples spiked with 0.10 - 0.50 ng of acrylates was 100 - 122 %, and the relative standard deviation was 5.8 - 10.6%. The average recovery ($n=2$) from seawater samples spiked with 10 ng was 94.9 - 104%.

Using this method, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, isobutyl acrylate and *tert*-butyl acrylate were not detected in seawater and river water in Fukuoka.



物質名	分析法フローチャート	備考
<p>[1] アクリル酸メチル (MA) 別名：メチル=アクリラート</p> <p>[2] アクリル酸エチル (EA) 別名：エチル=アクリラート</p> <p>[3] アクリル酸 <i>n</i>-ブチル (<i>n</i>BA) 別名：ブタン-1-イル=アクリラート</p> <p>[4] アクリル酸イソブチル (<i>i</i>BA) 別名：イソブチル=アクリラート</p> <p>[5] アクリル酸 <i>tert</i>-ブチル (<i>t</i>BA) 別名：<i>tert</i>-ブチル=アクリラート</p>	<p>【水質】</p>  <p>塩化ナトリウム 3 g (海水試料の場合 2.7 g) 内標準物質添加 (アクリル酸メチル-<i>d</i>₆ 5.0 ng)</p>	<p>分析原理： ヘッドスペース GC/MS-SIM</p> <p>検出下限値： 【水質】 (μg/L)</p> <p>[1] 0.018 [2] 0.0063 [3] 0.0039 [4] 0.0027 [5] 0.0050</p> <p>分析条件： 機器 GC/MS： 島津製作所製 GCMS-TQ8030 カラム： Restek 製 Rtx-624 (60 m × 0.25 mm, 1.4 μm)</p>