

水質試料中の2-エトキシエタノールの分析方法について

酒井 学 (横浜市環境科学研究所)

Determination method of 2-ethoxy ethanol in aqueous samples

Manabu Sakai (Yokohama Environmental Science Research Institute)

キーワード：2-エトキシエタノール、水質、GC/MS

要 旨

2-エトキシエタノールは、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（化管法）」の第1種指定化学物質であるが環境中の実測例が少なく、実態把握の必要性が高い物質の一つである。しかし、水環境中の2-エトキシエタノールについては、40年以上前に水素炎イオン化検出器/ガスクロマトグラフを用いた分析方法が報告されているものの、物質の選択制や検出感度の面で課題が残されている。そこで、新たな分析方法を検討した結果、水試料にサロゲート物質を添加し、活性炭カートリッジで抽出後、ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いて測定することにより、0.5 μg/L レベルまで定量可能と考えられた。

1. はじめに

2-エトキシエタノール（別名：エチルグリコール、エチルセロソルブ、エチレングリコールモノエチルエーテル）（図1）は、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（化管法）」の第1種指定化学物質に指定され、人や生態系への有害性を有し、暴露の可能性があると考えられている。2-エトキシエタノールは、横浜市内においても環境中へ排出実績があり（平成27年度の神奈川県による横浜市内の排出量は、3960 kg）¹⁾、市内の環境リスクを評価する上で重要な化学物質の一つである。

しかし、水環境中の2-エトキシエタノールの分析方法は、40年以上前にガスクロマトグラフ/水素炎イオン化検出器(GC/FID)を用いた方法が報告されているものの²⁾、物質の選択制や検出感度の面で課題が残されている。

そこで、環境調査を行う前段として、水試料中の2-エトキシエタノールについて、分析方法の検討、開発を行うこととした。

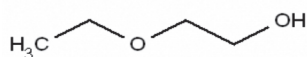


図1 2-エトキシエタノール

2-エトキシエタノールの物理化学的性質を表1に示す。分配係数(log Pow)が-0.32と小さく、極性溶媒に溶けやすいことから、ヘキサン等の非極性溶媒を用いた溶媒抽出ではなく、活性炭による抽出とした。以前の方法では、GC/FIDを用いたが、今回は定性面、定量面での分析精度を確保するため、ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)とサロゲート物質(エトキシエタノール-d₄)を用いる方法とした。

表1 2-エトキシエタノールの物理化学的性質³⁾

沸点 (°C)	比重 (g/m ³)	蒸気圧 (Pa)	水溶解度 (mg/L)	分配係数 log(オクタ ノール/水)
135	0.9297 (20°C)	708 (25°C)	自由混和	-0.32

2. 分析

2-1 試薬類

アセトン、和光純薬工業製の残留農薬・PCB試験用を用い、2-エトキシエタノールは和光純薬工業製の試薬特級、2-エトキシエタノール-d₄は、C/D/N Isotopes製を用いた。また、4-ブロモフルオロベンゼンは関東化学製標準液(1 mg/mL)、硫酸銅5水和物は和光純薬工業製試薬特級を使用した。

活性炭カートリッジは、セップパック AC-2 Plus (400 mg, Waters製)を使用し、妨害物質除去のための固相カートリッジは、セップパック PS-2 Plus (225 mg, Waters製)、OASIS HLB Plus (230 mg, Waters製)を用いた。

2-2 GC/MS

GC/MSは、島津製作所製のGC/MS QP2010 Plusを用い、分析条件を表2に示す。定量分析は、選択イオンモニタリング法(SIM)で行い、マススペクトルの採取は、スキャン法とした。

2-3 検量線

2-エトキシエタノールの濃度(10~250 ng/mL)の標準液各1.0 mLに対して2-エトキシエタノール-d₄を50 ng、4-ブロモフルオロベンゼンを100 ng加えた後、GC/MSを用いて測定を行った。検量線は、10~150 ng/mLまで

の低濃度用と、50~250 ng/mL までの高濃度用の 2 種類を作成した。

表 2 GC/MS の測定条件

使用カラム	: J&W製、DB-WAX 30 m × 0.25 mm × 0.50 μm
カラム温度	: 40° C (4 min) → 5° C/min → 95° C(0 min) → 10° C/min → 210° C (5 min) → 10° C/min → 225° C(0 min)
試料導入方法	: スプリットレス (パージ開始 0.8 min)
注入口温度	: 200° C
キャリアーガス	: ヘリウム、線速度一定 40 cm/s
注入量	: 1.0 μL
インターフェイス温度	: 230° C
イオン源温度	: 200° C
検出モード	: SIM
モニターイオン	
2-エトキシエタノール	: m/z 72.0 (定量用)、m/z 59.0 (確認用)
2-エトキシエタノール-d ₄	: m/z 76.0 (定量用)、m/z 61.0 (確認用)
4-プロモフルオロベンゼン	: m/z 174.0 (定量用)、m/z 176.0 (確認用)

2-4 2-エトキシエタノールの抽出及び分析

2-エトキシエタノールの抽出操作から分析までは、以下の操作に従った。

(1) 水質試料 100 mL に 2-エトキシエタノール-d₄ を 250 ng 添加した溶液を調製する。

(2) アセトン 20 mL 及び精製水 20 mL で洗浄した 2 連の固相カートリッジ(セップパック PS-2 Plus 又は OASIS HLB Plus を試料側、セップパック AC-2 Plus を排出側になるように連結したもの) を用意し、(1) で調製した溶液を通水する (写真 1)。

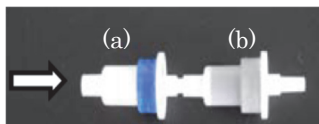


写真 1 2 連の固相抽出カートリッジ

(a) セップパック PS-2、(b) セップパック AC-2

矢印は試料の通水方向

(3) 2 連の固相カートリッジからセップパック AC-2 Plus のみを取り出し、精製水 10 mL を流して洗浄する。

(4) あらかじめアセトンで洗浄して乾燥したセップパック AC-2 Plus (汚染防止用) を通水したセップパック AC-2 Plus の先端に接続して 2 連とする。

(5) 2 連のセップパック AC-2 Plus を吸引ポンプにより 30 分以上空気を通気して脱水・乾燥させる。ここで、乾燥状態の確認は、重量を測定することとする。

(6) 乾燥後、汚染防止用のセップパック AC-2 Plus をはずし、試料を通水したセップパック AC-2 Plus にアセトン 6 mL を流し、2-エトキシエタノールを溶出させる。

(7) 溶出液を窒素ガス吹付けで、正確に 5.0 mL とする。

(8) 溶出液 5.0 mL から 1.0 mL を分取し、4-プロモフルオロベンゼン 100 ng (20 μg/mL の溶液を 5 μL) を添加してから GC/MS による測定を行う。

2-5 空試験

精製水を用いて、2-4(2)-(8) の操作に従って、濃縮後、GC/MS 測定を行った。

2-6 分析方法の検出下限値

分析方法の検出下限値 (MDL) は、横浜市内の海水試料 (横浜市神奈川区・宝運河) 100 mL に 2-エトキシエタノール 50 ng、2-エトキシエタノール-d₄ 250 ng を添加後、2-4(2)-(8) の操作に従い測定した。この操作を 7 回繰り返し、得られた結果の標準偏差より MDL を算出した⁴⁾。

2-7 添加回収試験

海水については、検出下限値を求めた際の結果を用いた。河川水については、平成 30 年 2 月、横浜市内を流れる大岡川の上流部・横浜市磯子区水取沢で河川水を採取し、2-エトキシエタノール無添加試料 (n=2)、及び河川水 100 mL に対して 2-エトキシエタノールを 197 ng 添加した試料 (n=6) を調製した後、2-4 の操作に従って GC/MS による分析を行い、回収率 (=検出量/添加量) を求めた。

2-8 河川水を用いた保存性試験

平成 30 年に河川水 (大岡川の上流部・横浜市磯子区水取沢及び中流部・横浜市港南区上大岡) を採取し、2-エトキシエタノールを添加した試料を調製するとともに、中流部・港南区上大岡については、更に生物分解を防ぐために硫酸銅を 1L あたり 10mg 加えた試料を調製し、冷暗所に保存して 7 日後の残存率を 2-4 の操作に従って測定した (n=2)。

3. 結果

3-1 2-エトキシエタノールのマススペクトル

濃度 100 ng/mL の 2-エトキシエタノールのマススペクトルを図 2(a) に、2-エトキシエタノール-d₄ のマススペクトルを図 2(b) に示した。定量イオンの選択は、(m/z=59、61) と (m/z=72、76) の組合せが考えられる。m/z=59、61 の方が m/z=72、76 よりも強度が大きく、m/z=72、76 より低濃度まで測定可能と考えられた。しかし、m/z=61 は、2-エトキシエタノール-d₄ のみならず、2-エトキシエタノールも小さなピークを有しており、今回用いた分離カラムや測定条件では、2-エトキシエタノール-d₄ と 2-エトキシエタノールのピークは一部重なってしまった。そこで、定量イオンには、2-エトキシエタノール (m/z=72)、2-エトキシエタノール-d₄ (m/z=76) を用いることとした。

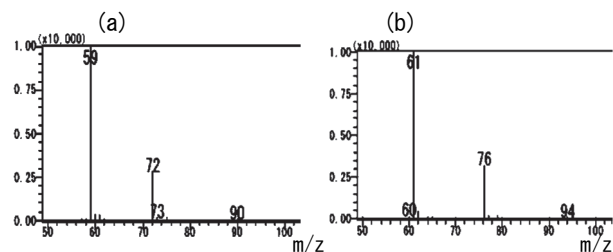


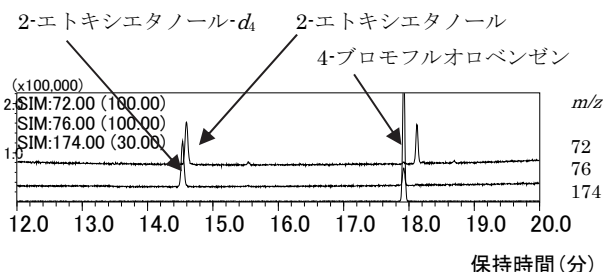
図 2 2-エトキシエタノールのマススペクトル

(a) 2-エトキシエタノール、(b) 2-エトキシエタノール-d₄

3-2 検量線

今回の分析条件で標準液を測定したところ、2-エトキシエタノール、2-エトキシエタノール-*d*₄ は保持時間 14.5 分~14.6 分にピークが認められた。図 3 に標準液 (50 ng/mL) の GC/MS クロマトグラムを示す。

[定量イオン]



[確認イオン]

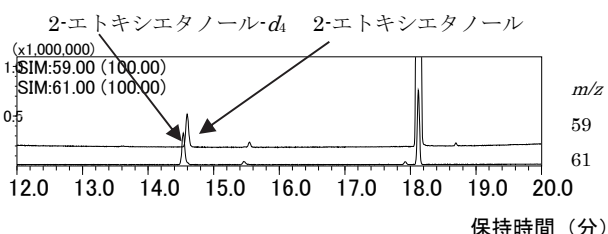


図 3 標準液の GC/MS クロマトグラム

次に、2-エトキシエタノール (m/z=72) と 2-エトキシエタノール-*d*₄ (m/z=76) の濃度比及び面積比より検量線を作成した。

低濃度用の検量線 (図 4) 及び高濃度用の検量線 (図 9) は、いずれも相関係数 $R^2 > 0.99$ の一次直線となった。

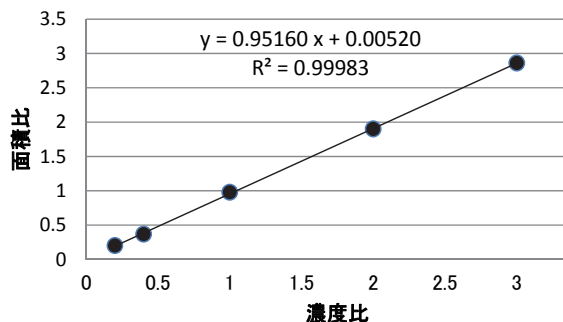


図 4 低濃度領域の検量線

(対象物質濃度 10~150 ng/L)

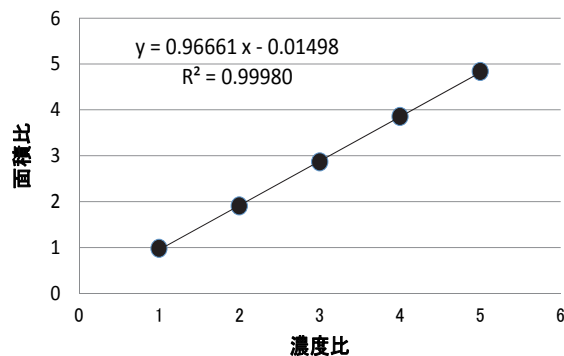


図 5 高濃度領域の検量線
(対象物質濃度 50~250 ng/mL)

3-4 空試験

空試験の結果、2-エトキシエタノールは 0.095 μ g/L (MDL) 未満であった。

3-5 検出下限値及び定量下限値

MDL (検出下限値) の結果を表 3 に示した。今回の方法による MDL は 0.095 μ g/L となった⁴⁾。また、定量については、検量線の最低濃度より換算して、0.5 μ g/L 相当まで可能と考えられた。

表 3 MDL 測定結果

対象物質名	2-エトキシエタノール	
試料	海水 (宝運河)	
試料量 (L)	0.1	
標準添加量 (ng)	50	
最終液量 (mL)	5	
試料換算濃度 (μ g/L)	0.5	
注入量 (μ L)	1.0	
操作ブランク (μ g/L) ^{*1}	< 0.095	
無添加試料 (μ g/L) ^{*2}	< 0.095	
		サロゲート回収率 (%)
結果1 (μ g/L)	0.500	93
結果2 (μ g/L)	0.571	94
結果3 (μ g/L)	0.504	94
結果4 (μ g/L)	0.537	98
結果5 (μ g/L)	0.511	98
結果6 (μ g/L)	0.529	100
結果7 (μ g/L)	0.518	87
平均 (μ g/L)	0.524	95
標準偏差	0.024	
MDL (μ g/L) ^{*3}	0.095	
CV	4.7	
S/N	9.0	

*1: 空試験液を測定した値の平均値 (n=2)

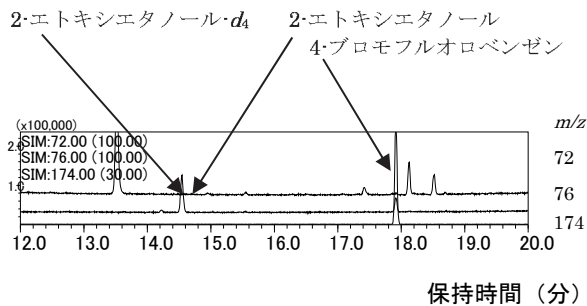
*2: MDL 算出用試料に標準を添加していない状態に含まれる濃度の平均値 (n=2)

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

3-6 添加回収試験

添加回収試験の結果、2-エトキシエタノールの回収率及びサロゲートの回収率は80%を超えており、回収率は河川水、海水いずれも良好であった。図6に無添加・海水試料、図7に海水100 mLに2-エトキシエタノールを50 ng 添加した試料のGC/MS クロマトグラムを示す。無添加の海水試料では、該当物質のピークが認められないが、標準を添加した試料では、ピークが認められ、海水の場合の回収率は104%であった。

[定量イオン]



[確認イオン]

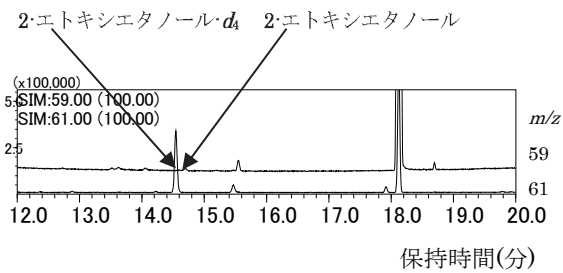
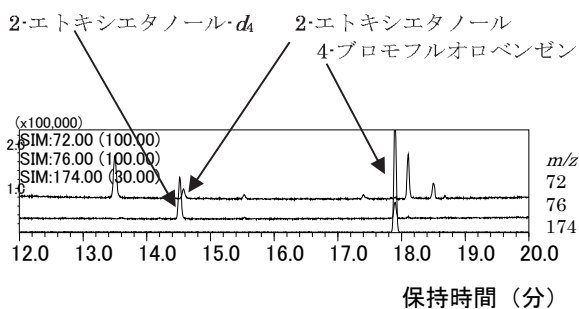


図6 無添加試料(海水)のクロマトグラム

[定量イオン]



[確認イオン]

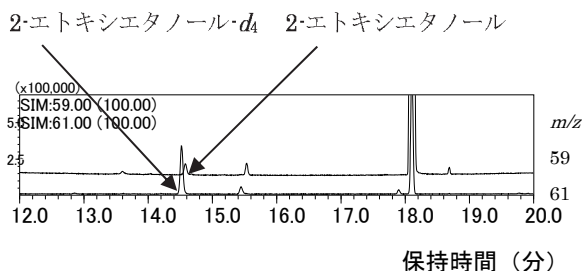


図7 添加試料(海水)のクロマトグラム

3-7 保存性試験

2-エトキシエタノールを添加した試料を冷暗所に保存した場合、河川上流部の氷取沢の河川水では分解がほとんど認められず、7日後90%の残存率を示したが、河川中流部の上大岡の河川水では残存率が低下し、7日後に50%以下となった。一方で、微生物分解を防ぐために硫酸銅を1Lあたり10 mg 添加した試料では7日後90%以上の残存率を示した。このことから、試料採取後に速やかに分析することが難しい場合は、硫酸銅を添加してから冷暗所に保存する必要があると考えられた。

表4 保存性試験結果

試料名	試料中の濃度 $\mu\text{g/L}$ (残存率)		
	当日	3日後	7日後
河川水 (上流・氷取沢)	0.88		0.80 (90)
河川水 (中流・上大岡)	1.10	0.81 (74)	0.27 (25)
河川水 (中流、硫酸銅添加)	1.10	1.11 (101)	1.09 (99)

4. まとめ

水質試料中の2-エトキシエタノールについて検討を行った結果、2-エトキシエタノール- d_4 を添加し活性炭カートリッジ(セップパック AC-2 Plus)で固相抽出した後、通気乾燥してアセトンで溶出した溶液をGC/MSで測定することで分析可能と判断した。

海水に標準を添加した試料を分析した結果(n=7)及び検量線の最低濃度から、今回用いた方法で、 $0.5 \mu\text{g/L}$ 相当まで定量可能であると考えられた。

なお、試料によっては冷暗所に保存しても残存率の低下が認められることから、速やかな分析が困難な場合は、硫酸銅の添加が必要と考えられた。

補 足

ここで示した分析法の検討は、環境省化学物質環境実態調査の一環として横浜市が実施したものである⁵⁾。

文 献

- 神奈川県：神奈川県のPRTRデータ(詳細)、<http://www.pref.kanagawa.jp/docs/b4f/prtr/index.html> (2019年1月時点)
- 環境庁環境保健部保健調査室：昭和52年版環境における化学性物質の存在(1977)
- 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価第4巻、36-56(2005)
- 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成27年度版)、127pp.(2015)
- 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課、平成29年度化学物質分析法開発調査報告書(2019)