

# 環境水中のグリコール類の簡易分析法の検討

望月映希 吉澤一家

An Examination of Simple Analysis of Glycols in Environmental Water

Eiki MOCHIZUKI and Kazuya YOSHIZAWA

キーワード：エチレングリコール，定量分析，GC/FID，分解

グリコール類は，一般家庭や工場などで多量に使用されている化合物である。これらは生分解性がよく環境中では速やかに分解されるものの，毒性を持つものもあり，特にエチレングリコールについては PRTR 第一種指定化学物質となっている。これらが管理不十分などの原因により，環境水中に流出した疑いがある事例があった。

一方で，水中のエチレングリコールの分析法については，溶媒抽出後，シリル化を行うなど非常に煩雑である<sup>1-3)</sup>。

しかし流出事故時の対応など，緊急性が高く，低い定量下限値を要求しない分析においては，より簡便で迅速な分析法を用いることが望ましい。

そこで，今回エチレングリコールなど数種類のグリコール類を，簡便な方法で同時に定量できる分析法について検討したのでここに報告する。

## 実験方法

### 1. 試薬

- メタノール：関東化学 1000 倍濃縮検定
- エチレングリコール：関東化学 特級
- ジエチレングリコール：和光純薬 特級
- グリセリン：和光純薬 吸光分析用
- 河川水：甲府市内 荒川 陣場橋下(2007/03/12 採水)

### 2. 装置

- GC/FID：ヒューレットパッカード社 HP5890 シリーズII
- ガスクロマトグラフインテグレーター：ヒューレットパッカード社 HP3396 シリーズII インテグレーター：ヒ

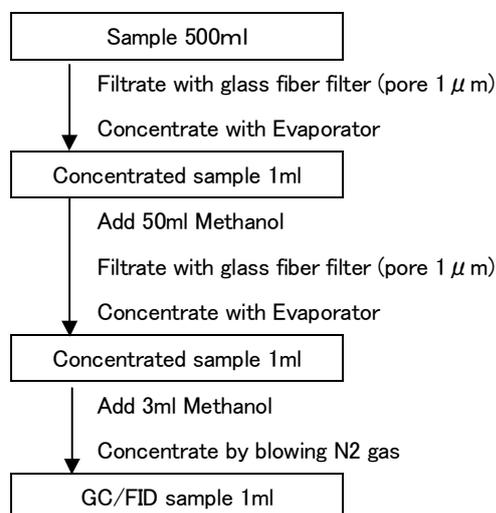


Fig.1 Procedure of Glycol Analysis

ヒューレットパッカード社 HP3396 シリーズII インテグレーター

### 3. 分析条件

- カラム：Agilent DB-WAX 30m 0.25mm 0.5um
- キャリアガス：He 8ml/min
- カラム温度条件：50°C(min)—10°C/min→130°C(0min)  
—20°C/min→230°C(1min)
- 注入量：1ul
- 検量線：ピーク高さを用いた，最小二乗法による検量線

### 4. 試験溶液の調製

検体 500ml をガラス繊維ろ紙（孔径 1um 以下同径）を用いて濾過する。容器とろ紙を蒸留水で洗い，洗液をろ液

に併せた。

ろ液をロータリーエバポレーター(40℃,20mmHg)を用いて乾固させないように、乾固直前まで濃縮する。これにメタノールを 50ml 加え、ガラス繊維ろ紙でろ過し、容器とろ紙をメタノールで洗い、洗液をろ液に併せた。

ろ液をエバポレーター(40℃,60mmHg)にて乾固させないように、乾固直前まで濃縮する。これにメタノールを 3ml ほど加え、ガラス繊維ろ紙でろ過し、容器とろ紙をメタノールで洗い、洗液をろ液に併せた。

これに窒素ガスを吹き付け 1ml まで濃縮し、検液とした (Fig.1)。

## 5. 試料の保存性の検討

エチレングリコールは、環境水中で微生物によって速やかに分解される<sup>4)</sup>とされているため、試料の保存方法の検討として、河川水を用いて以下の五つの条件で添加回収試験を行った。

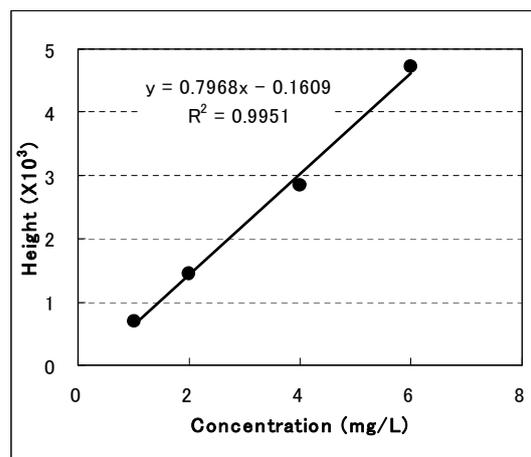
- ① コントロールとして添加後、即日試験溶液を調製。
- ② 添加後、孵卵器(20℃)内に 1 週間静置した後に試験溶液を調製。
- ③ 添加後、冷蔵庫(3℃)内に 1 週間静置した後に試験溶液を調製。
- ④ 添加後、500ml に対しメタノールを 50ml 加え、孵卵器(20℃)内に 1 週間静置した後に試験溶液を調製。
- ⑤ 添加後、500ml に対しメタノールを 50ml 加え、冷蔵庫(3℃)内に 1 週間静置した後に試験溶液を調製。

## 結果と考察

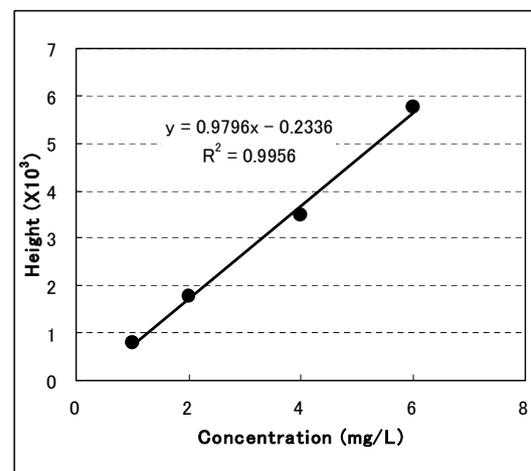
本条件下で、繰返し測定標準偏差から求めた装置定量下限値は、それぞれエチレングリコール:2mg/l, ジエチレングリコール:2mg/l, グリセリン:4mg/l であった。試料の濃縮率を考慮した実試料中の濃度では、エチレングリコールとジエチレングリコールが 0.004 mg/l, グリセリンが 0.008 mg/l であった。各物質の検量線を Fig. 2 に、標準試料のクロマトグラムを Fig. 3 に示した。

### 1. 各物質の回収率

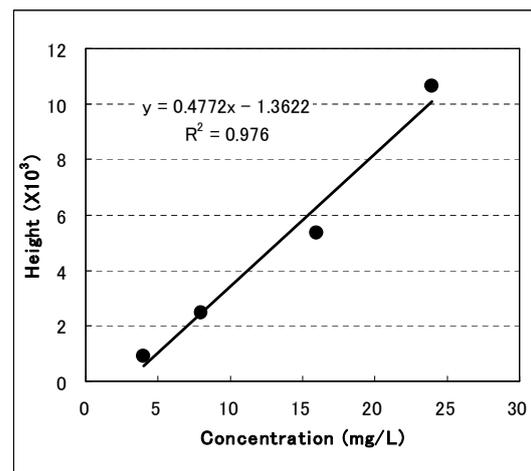
この方法での蒸留水に対する回収率 (設定濃度: エチレングリコール, ジエチレングリコールは各 0.005mg/l, グリセリンは 0.01 mg/l) は、エチレングリコールに関しては 93%と良好であったが、ジエチレングリコールは 58%, グ



Ethylene glycol



Diethylene glycol



Glycerin

Fig. 2 Calibration curves of glycols

リセリンについては 70%と、低い値であった。また、河川水に対する添加回収率 (設定濃度: エチレン

Table 1 Recovery of Glycols under each condition

Sample	control	Stand for 1week			
		at 20°C		at 3°C	
		add nothing	add MeOH	add nothing	add MeOH
Ethylene glycol*	69	26	67	30	55
Diethylene glycol*	91	25	109	57	80
Glycerin**	64	0	70	0	71

\* Add Ethylene glycol and Diethylene glycol to river water up to 0.05mg/l  
 \*\* Add Glycerin to river water up to 0.1mg/l

Recover percentage (%)

グリコール、ジエチレングリコールは 0.05mg/l。グリセリンは 0.1 mg/l) と、蒸留水に対する回収率を比較すると、ジエチレングリコールでは蒸留水に対する回収率に比べ、河川水に添加した方が高かった。設定濃度がそれぞれ異なることが原因かとも考えられたが、共存するイオンの影響なども考えられたため、今後検討する必要がある。

エチレングリコールの河川水中の回収率は、蒸留水に対する回収率に比べて低くなっている。これは、河川水を濃縮する過程で生じる沈殿に吸着されたことによると考えられた。

グリセリンに関しては、蒸留水に対する回収率と河川水に対する回収率に大きな差はなかった。

この試料作成法は、操作手順が少なく、簡易に分析できる一方で、回収率の向上、クリーンアップ方法を改良する必要があると認められた。

## 2. 試料の保存性

①～⑤の条件下で、各回収率は Table 1 のとおりであった。各試料をコントロールの①と比較してみた。

20°Cで 1 週間静置した②の試料は、①に比べ、分解が進んでいるようであった。特にグリセリンの分解が顕著で、回収することができなかった。

3°Cで 1 週間静置した③の試料については、ジエチレングリコールについては多少分解が②に比べて抑えられたものの、十分な保存性はなかった。

メタノールを 10%添加後、20°Cで 1 週間静置した④の試料は、①の試料と回収率がほぼ同等で、分解がほとんど見られなかった。この方法によれば、1 週間程度なら充分保存が可能と考えられた。

メタノールを 10%添加後、3°Cで 1 週間静置した⑤の試料は、④の試料に比べエチレングリコール、ジエチレングリコールの回収率が幾分低かった。しかし回収率は同程度で、メタノールを 10%添加した場合、保存にあたっては冷蔵する必要は認められなかった。

## まとめ

今回検討したグリコール類の分析法では、定量下限値は実試料でエチレングリコールとジエチレングリコールが 0.004 mg/l、グリセリンが 0.008 mg/l であった。本法は、簡易にグリコール類を分析できる点で、迅速な結果を必要とされる事例では有効な方法であると考えられたものの、回収率の向上、クリーンアップ方法を改善する必要があり、今後の検討課題としたい。

また、試料の保存方法については、メタノールを10%添加することで、1週間程度なら常温で十分に保存可能であった。

## 文 献

- 1) 仲邦熙: エチレングリコール プロピレングリコール ネオペンチルグリコール, 昭和52年度環境庁公害防止等調査研究委託費による報告書 化学物質環境調査分析方法報告書, 71~73 (1978)
- 2) 大熊和行, 荒木恵一, 早川修二, 金丸豪: 1,2-エタ

ンジオール, 1,2-プロパンジオール, 1,3-ブタンジオール, 1,4-ブタンジオール (エチレングリコール, プロピレングリコール, 1,3-ブチレングリコール, テトラメチングリコール), 昭和60年度化学物質分析法開発調査報告書, 54~65 (1986)

- 3) 西野茂幸, 小田達也: 1,2-エタンジオール 1,2-ブタンジオール 2-メチル-2,4-ペンタンジオール, 平成6年度化学物質分析法開発調査報告書, 80~92 (1995)

- 4) 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2巻 (2003)

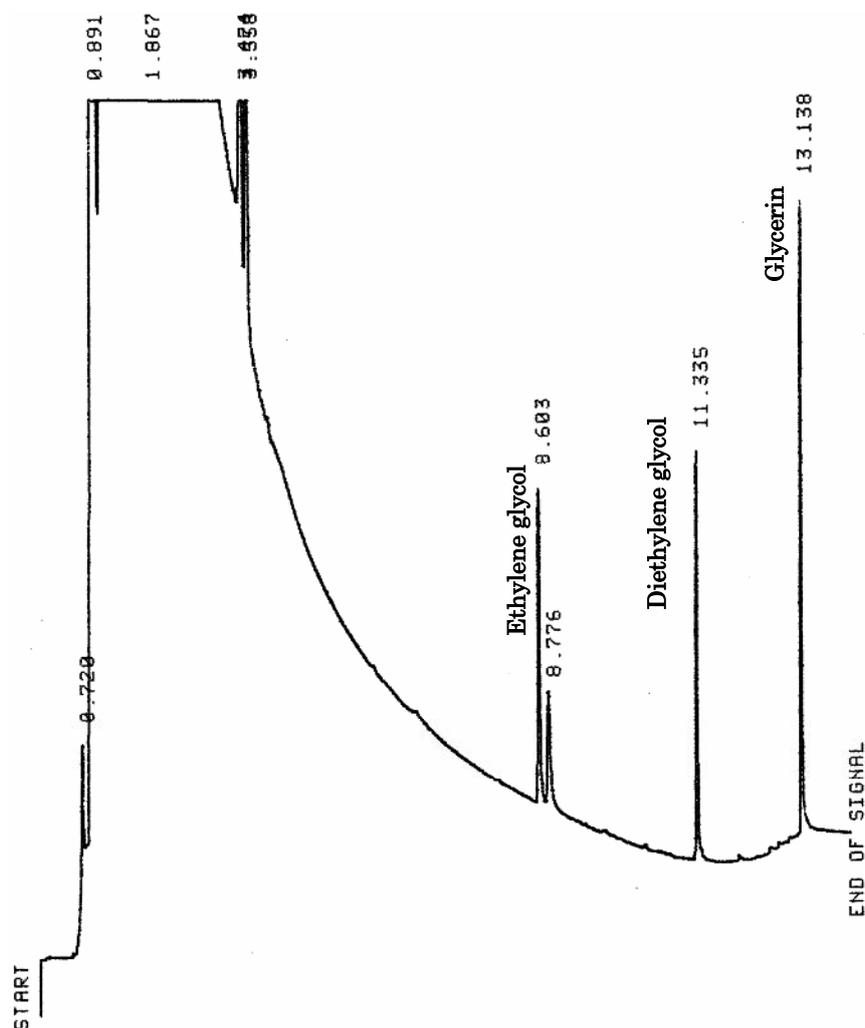


Fig. 3 GC/FID Chromatogram of glycols