

method to the core sediment of Lake Biwa, it became apparent that all of the arsenic in the extract of the upper thin layer existed as arsenate ion but in a lower reduced layer {(1~4) cm from surface} the fraction arsenite ion increased to about 40%.

(Received Apr. 14, 1979)

### Keywords

Arsenate ion

Arsenite ion

Ion chromatography

Sediment

## 廃油ボールの炎光光度検出器を用いた ガスクロマトグラフィーによる識別

東 国 茂<sup>®</sup>, 萩原 一芳\*

(1979 年 2 月 2 日受理)

日本近海で採取された廃油ボールの識別を行うため、炎光光度検出器を用いたガスクロマトグラフィー (GC-FPD) により検討した。固定相液体としてはシリコーン SE-30 を使用し、昇温法を用い、硫黄化合物の測定を行った。まず日本に比較的多く輸入されている 8 種類の原油の識別性を検討した結果、インドネシア産のミナス原油は硫黄含有量が低く中東産原油と明確に識別できた。次に原油の経時変化の影響を実験用プールで検討した結果、マールバン以外の中東産原油間の識別は困難となった。これらの結果を用い 15 個の廃油ボールの識別を行ったところ、9 個がミナス系原油、4 個が中東産原油あるいは重質油から生成したと推定され、他の 2 個は特殊なクロマトグラムを示した。

### 1 緒 言

近年、廃油ボールの漂流・漂着による我が国周辺海域の汚染はやや減少の兆しが見えているものの、依然として高水準にあることが明らかにされている<sup>1)</sup>。これらの廃油ボールとなる元の排出油は多種類存在すると考えられ、又、環境中での廃油ボールの生成過程も複雑である<sup>2)</sup>。従って、廃油ボールによる汚染の過程・実態を解明していくためには、多様な分析法、識別法を用いて検討していくことが重要であると考えられる。

これまで廃油ボールについては、比重、粘度などの性質及びバナジウム、ニッケル、鉄、硫黄含有量などの調査が行われている。又、著者らはフレイムイオン化検出器を用いたガスクロマトグラフィー (GC-FID)<sup>3)</sup>、紫外吸収検出器を用いた高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC-UV)<sup>4)</sup> の適用を検討してきた。本研究では石油中の硫黄化合物に注目し、GC-FPD の適用を試みた。GC-FPD については、GC-FID との併用に

よる 2~3 の原油の分析及びキャピラリーカラムによる分解能の向上<sup>5)</sup>、燃料油の分析<sup>6)</sup> などが検討されている。

本研究では廃油ボールの GC-FPD による識別を目的とし、各種原油、石油製品のクロマトグラムのプロフィールについて比較を行い、原油の経時変化についても検討した。更にこれらの結果を用いて、日本近海で採取された廃油ボールの識別、成因について考察した。

### 2 実 験

#### 2.1 原油の経時変化

屋外の実験用プール (水道水) に直径が約 30 cm の円型オイルフェンスを浮かべ、この中に 1 l のイラニアンヘビー原油を入れ (油層厚さ約 1.4 cm)、一定時間経過後、油試料を採取した。実験期間中、水温はおよそ (21~27)°C (午前 10 時) であった。

#### 2.2 分析試料溶液の調製

原油、石油製品はそのまま、経時変化させた原油は遠心脱水して 2% ベンゼン溶液 (w/v) を調製した。廃油

\* 大阪工業技術試験所: 大阪府池田市緑ヶ丘 1-8-31

ボールはベンゼンに溶解し、塩化カルシウムで脱水を行い、上澄液を遠心分離した。更に上澄液を濾紙で濾過し、濾液を水浴上で加温しベンゼンを揮散させ、得られた油試料から、2% ベンゼン溶液を調製した。

### 2.3 GC-FPD

装置は柳本ガスクロマトグラフ G180-FPD を使用し、分析試料溶液 4  $\mu$ l を注入した。カラムはシリコーン SE-30 3% クロモソルブ W {(60~80) メッシュ} を充てんしたガラス製 (内径 3 mm, 長さ 1.5 m) を用いた。キャリアガスは窒素で、圧力は 2 kg/cm<sup>2</sup> (80°C) である。試料導入部温度は 260°C で、カラム温度は 80°C から 300°C まで 1 分間当たり 10°C で昇温し、その後 300°C に保持した。検出器ガスは水素 (0.35 kg/cm<sup>2</sup>) - 空気 (0.35 kg/cm<sup>2</sup>) を使用した。記録紙速度は 0.5 cm/min である。

## 3 結果及び考察

### 3.1 原油の識別

日本に比較的多く輸入されている 8 種類の原油のクロマトグラムを測定し、相互の識別性について検討した。1 種はインドネシア産原油のミナスである。7 種は中東産原油であり、マーバン、イラニアンライト、イラニアンヘビー、クウェート、フート、オーマン、カフジである。

これらのうちミナスのクロマトグラムは特異なプロフィールを示し、中東産原油とは明確に識別できた。そのクロマトグラムを Fig. 1 に示す。ミナスは硫黄含有量が低い結果を示している。ベンゼンのみを注入した場合、注入直後にピークが現れ、又ベースラインも保持時間とともに変動した。そこで各クロマトグラムにおいて、このベンゼンの場合のベースラインを破線で示した。

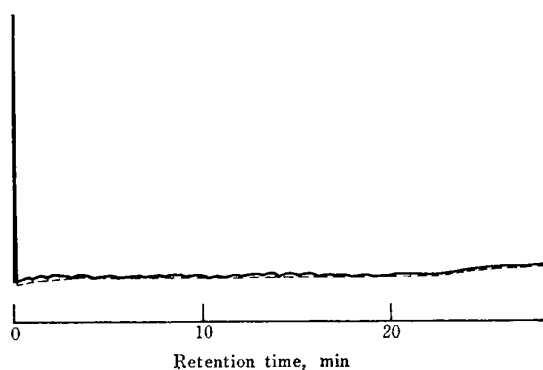


Fig. 1 Chromatogram of Minas crude oil

中東産原油のクロマトグラムのプロフィールはいずれも基本的によく類似していた。1 例としてイラニアンライトのクロマトグラムを Fig. 2 に示す。保持時間 17 分ぐらいまでに十数本の比較的確なピークが存在している。しかしながら、これらのピーク高さは相互にわずかつ異なり、原油相互の識別は幾分可能であると考えられる。

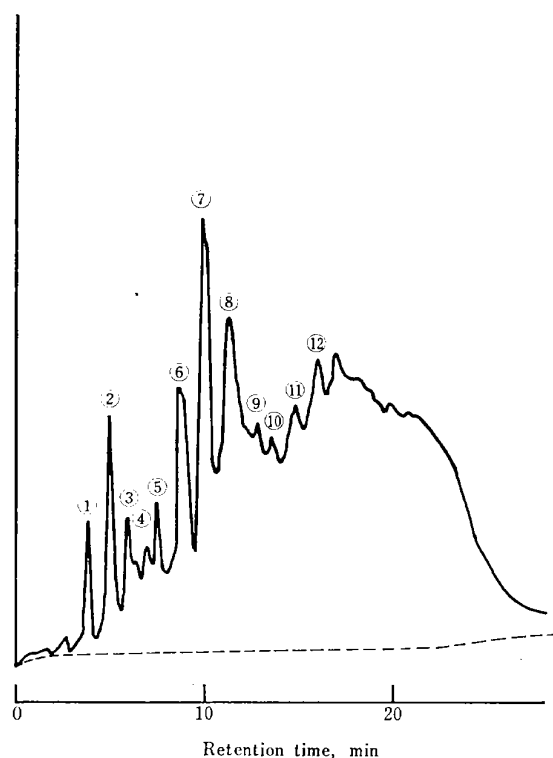


Fig. 2 Chromatogram of Iranian light crude oil

そこでこれらのプロフィールの識別性を相対的に評価するためにカイ二乗値 ( $\chi^2$ )<sup>7)</sup> を用いて考察した。まず、Fig. 2 に示した ①~⑫ に相当する 12 本のピークのピーク高さを各原油について求めた。なお、各ピーク高さは図示したベースラインを基準として求めた。これらの値を用い、それぞれ 2 種の原油につき 2×12 の分割表を作成し  $\chi^2$  を計算した。各原油対について得られた  $\chi^2$  を Table 1 に示す。その結果、中東産原油の中でマーバンが、他の原油とのプロフィールの違いが最も大きいことが明らかとなった。Fig. 3 にマーバンのクロマトグラムを示す。⑥, ⑦, ⑧のピーク高さが、他のピークに比較し大きい特徴を示した。又、オーマン、イラニアンライトの原油対についての  $\chi^2$  は最も小さく、ピーク高さは異なるがプロフィールはよく類似していることが明らかとなった。

Table 1  $\chi^2$  on pair of crude oils

|               | Khafji | Oman | Hout | Kuwait | Iranian heavy | Iranian light | Murban |
|---------------|--------|------|------|--------|---------------|---------------|--------|
| Murban        | 79.8   | 25.7 | 34.5 | 87.7   | 63.3          | 45.1          |        |
| Iranian light | 21.2   | 1.0  | 8.8  | 13.6   | 3.6           |               |        |
| Iranian heavy | 16.1   | 2.4  | 12.0 | 7.7    |               |               |        |
| Kuwait        | 5.6    | 6.7  | 10.4 |        |               |               |        |
| Hout          | 8.9    | 3.3  |      |        |               |               |        |
| Oman          | 9.9    |      |      |        |               |               |        |
| Khafji        |        |      |      |        |               |               |        |

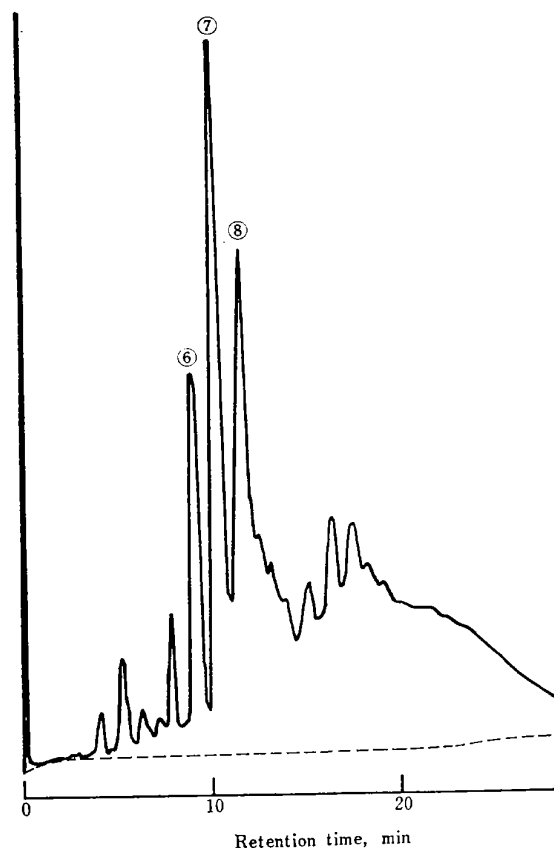


Fig. 3 Chromatogram of Murban crude oil

### 3.2 石油製品と原油の比較

石油製品相互の識別性並びに原油との識別性について検討した。まず各種潤滑油について測定した結果、製品によりピーク高さは大きく異なり、硫黄含有量の範囲が極めて広いことが推定された。1例として硫黄含有量の比較的多い4種の製品のクロマトグラムを Fig. 4 に示す。これらのクロマトグラムは原油の場合と異なり比較的単純なプロフィールを示している。潤滑油相互の識別については Fig. 4 より明らかなように、各製品の組成によりその溶出位置が異なりプロフィールにも差が見られることより、相当程度、可能であると判断される。しかしながら、潤滑油は極めて多種類の製品があることより本法のみによる識別は困難な場合も考えられ、この場合、けい光分光分析などの併用が有効であると考えられ

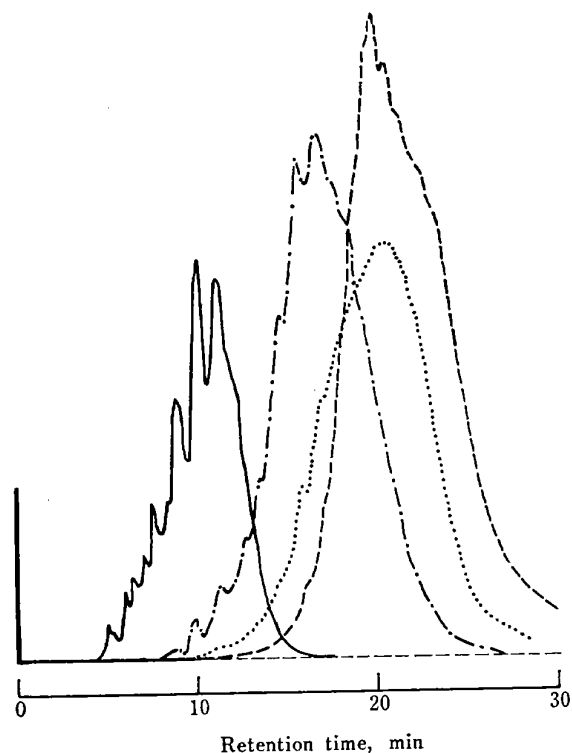


Fig. 4 Chromatograms of lubricating oils

— Spindle oil; --- Machine oil; ---- Cylinder oil; -.- Motor oil

る。

次に A, B, C 重油のクロマトグラムを Fig. 5 に示す。この場合、A, B 重油については C 重油に対し 2 倍の感度で測定を行った。これらのプロフィールはいずれも潤滑油の場合と異なり、基本的には中東系原油のものと類似しているが、B 重油が特にこの傾向が著しい。A 重油は他の重油に比較し、ピーク高さが全般的に低く、又 C 重油は保持時間が 10 分をこえた領域でピーク高さが特に高い結果を示した。

### 3.3 原油の経時変化の影響

イランヘビー原油につきそれぞれ 0, 1, 2, 5, 8, 20 日経過後の試料のクロマトグラムを測定し、経時変化の影響を検討した。経過日数 0 日及び 20 日のクロ

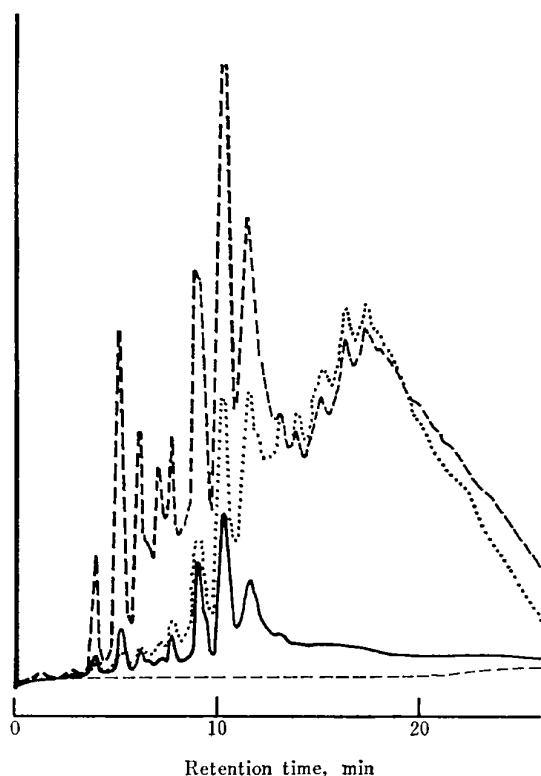


Fig. 5 Chromatograms of fuel oils  
— A fuel oil; - - B fuel oil; ····· C fuel oil

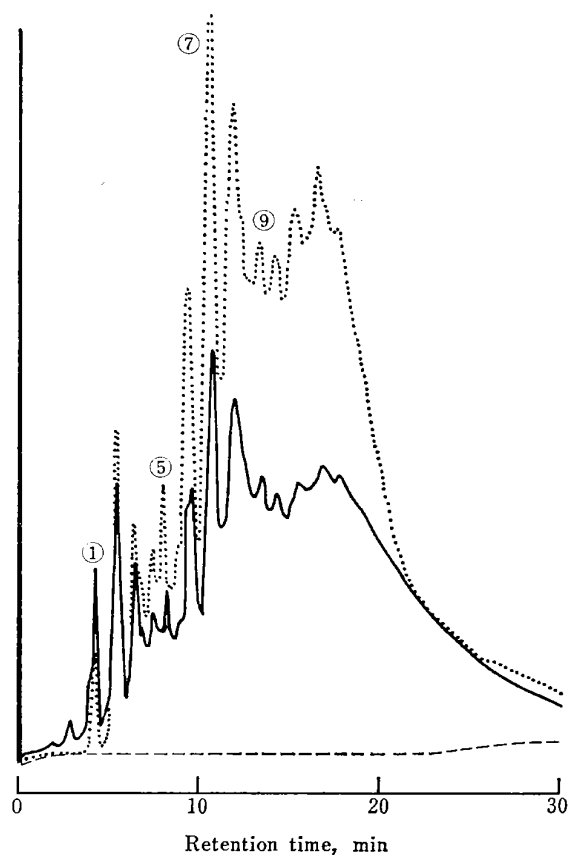


Fig. 6 Change of chromatogram's profile with weathering of Iranian heavy oil  
— 0d; - - - - 20d

マトグラムを Fig. 6 に示す。

ピーク高さは保持時間の小さい領域を除いて時間の経過とともに全般的に増大することが明らかとなった。ピーク高さの増大する割合は1日後で最も大きく、2日以後は非常に小さくなった。1例として、ピーク①、⑤、⑦、⑨のピーク高さの経時変化を Fig. 7 に示す。又、各ピークにつき20日と0日のピーク高さの比を求めた結果、ピーク番号が大きいほど、この比は大きくなった。環境中での油の経時変化については種々の現象が生ずることが明らかにされつつある<sup>8)</sup>が、本実験条件では蒸発が主要な過程であると考えられる。硫黄を含む成分の含有量は高沸点の領域ほど高くなっている<sup>9)</sup>ため、低沸点炭化水素の蒸発に伴い上のような結果が生じたと判断される。

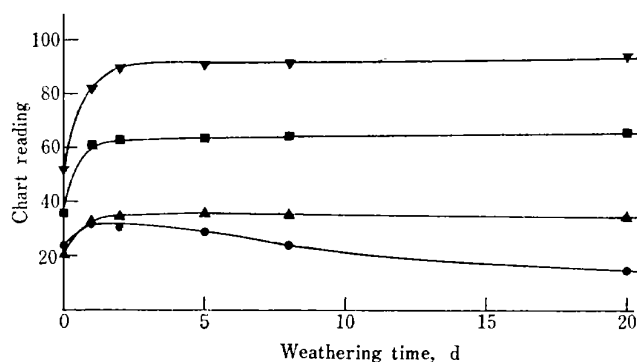


Fig. 7 Change of peak heights of peaks ①, ⑤, ⑦ and ⑨ in Fig. 6 with weathering time  
—●— ①; —▲— ⑤; —▼— ⑦; —■— ⑨

次に油の経時変化に伴うクロマトグラムのプロフィールの変化を評価するために、 $\chi^2_0$ を用いて考察した。Fig. 6の0日及び20日のクロマトグラムにつき、①～⑫に相当するピークのピーク高さを求めた結果、これらの値より得られた $\chi^2_0$ の値は16.0となった。この値をTable 1の各原油対の $\chi^2_0$ と比較した結果、原油の経時変化が生ずるとマーバン原油を除く中東産原油の識別は極めて困難になることが明らかとなった。

### 3.4 廃油ボールの識別

昭和45年及び48年に日本近海で採取された15個の廃油ボールのクロマトグラムを測定し、原油、石油製品との比較を行い、これらの廃油ボールの識別、成因について考察した。その結果、15個のうち9個が硫黄含有量の非常に低いFig. 1と類似したプロフィールを示した。その1例をFig. 8に示す。これらは他の廃油ボールとは明確に識別でき、そのプロフィールよりミナス

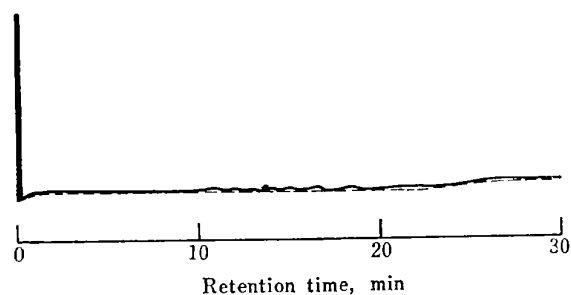


Fig. 8 Chromatogram of tar ball (Minas crude oil type)

系の原油から生成されたものであることが推定された。これらの廃油ボールについて GC-FID により比較を行ったが、本法と良好な一致を示した。このように廃油ボールのうちミナス系原油に基づくものと推定されるものの比率が高いことが明らかである。

他の4個の廃油ボールのプロフィールは基本的に中東産原油あるいは重油のものと類似していた。このうち2個についてのクロマトグラムを Fig. 9 に示す。これら4個のクロマトグラムのプロフィールは相互にわずかず異なっていたが、元の油の種類の同定は海洋での経時変化もあり、困難であった。

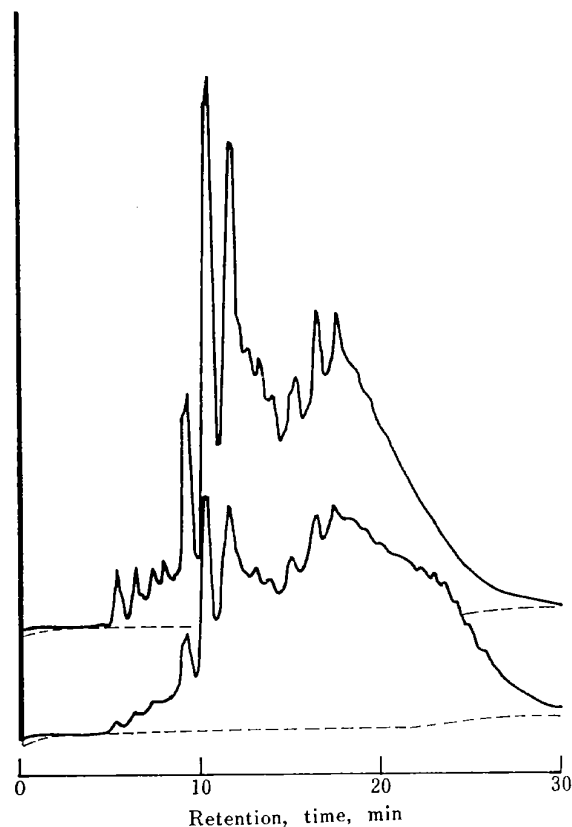


Fig. 9 Chromatograms of tar balls (The Middle East crude oil type)

他の2個の廃油ボールはミナス系及び中東産系原油とは異なる、特徴あるプロフィールをそれぞれ示した。Fig. 10 にこれらのクロマトグラムを示す。このうち1個は硫黄含有量が比較的低い結果を示しているが、GC-FIDの結果よりも、ミナス系原油からのものと異なることが明らかとなった。他の1個の硫黄含有量は比較的高いが、中東産原油とは異なるプロフィールを示した。

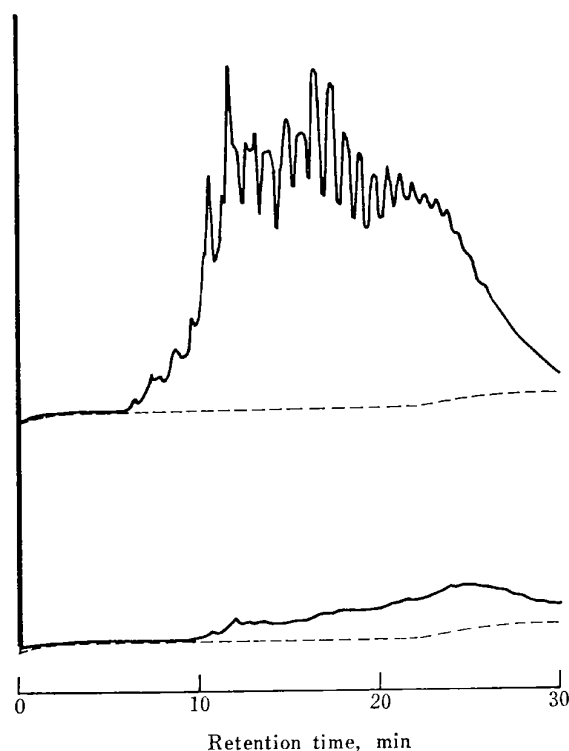


Fig. 10 Chromatograms of tar balls (Special type)

#### 4 結 語

廃油ボールの識別に GC-FPD の適用性を検討した結果、廃油ボール相互の識別という点においてはクロマトグラムのプロフィールに差がみられたが、元油の推定は、油の環境中での経時変化もあり比較的困難である。ミナス系原油のような低硫黄原油に基づくものと、中東系原油のような高硫黄原油に基づくものとの識別については迅速、かつ比較的容易に推定できた。

原油や廃油ボールの識別法としての GC-FPD, GC-FID, GPC-UV を、油相互の識別性、油経時変化の影響の大きさの観点から比較、考察する<sup>3)4)7)</sup>と、GPC-UV が最も優れており、次いで GC-FPD であると判断される。GC-FID は低沸点の石油製品の識別に非常に優れているが、油経時変化の影響が大きい点に問題がある。従って廃油ボールの識別には、これらの方法を適宜、組

み合わせて検討していくことが重要であると考えられる。

なお、各原油についてのロット間のばらつきについては今後、検討する予定である。

終わりに、本研究を行うに当たり、御指導いただきました京都大学小島次雄教授に深く感謝致します。

(1978年10月12日、本会第27年会において講演)

## 文 献

- 1) 海上保安庁：“海上保安の現況”(1978)。
- 2) 近藤五郎，柏原 達：環境技術，**2**，174 (1973)。
- 3) 東 国茂，五十嵐千寿子，萩原一芳：分化，**27**，177 (1978)。
- 4) 東 国茂，萩原一芳：分化，**26**，743 (1977)。
- 5) E. R. Adlard, L. F. Creaser, P. H. D. Matthews: *Anal. Chem.*, **44**, 64 (1972)。
- 6) M. E. Garza, Jr., J. Muth: *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 249 (1974)。
- 7) 東 国茂，萩原一芳：分化，**27**，770 (1978)。
- 8) 川崎 健編：“海洋の油汚染”，p. 167 (1975)，(時事通信社)。
- 9) 古賀雄造：石油誌，**9**，540 (1966)。

☆

### Characterization of tar balls by gas chromatography with flame photometric detector.

Kunishige HIGASHI and Kazuyoshi HAGIWARA (Government Industrial Research Institute, Osaka, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka)

Tar balls sampled from the sea near Japan were characterized to make clear the present situation of oil pollution. A glass column (1.5 m×3 mm i.d.) packed with 3% Silicone SE-30 on Chromosorb W was employed. Injection port temperature was 260 °C, and the column temperature was programmed

from 80°C to 300°C at 10°C/min and held at 300°C. The carrier gas was nitrogen and the flame photometric detector was used to measure sulfur-containing compounds. Dehydrated oil sample was dissolved in benzene and 4 μl of the solution was injected. Profiles of chromatograms were obtained for 8 crude oils (Minas, Murban, Iranian light, Iranian heavy, Kuwait, Hout, Oman and Khafji) imported to Japan. The sulfur content of Indonesian Minas crude oil was low, which was easily discriminated from the oils of the Middle East. Although the Middle East oils had similar profiles each other, the profile of Murban crude oil was the most characteristic of all. The discrimination was relatively easy among petroleum products such as lubricating oils and fuel oils A, B and C. The crude oils were weathered on a pool to study the effect of weathering of oil on a profile of chromatogram. The discrimination among the Middle East oils except Murban crude oil became difficult by the weathering. Chromatograms were measured on 15 samples of tar balls sampled in 1970 and 1973, and compared with those of the crude oils, the petroleum products, and the weathered oils. Nine samples were inferred to be formed from Minas-type crude oil, while four samples had similar profiles with those of the Middle East crude oils. Other two samples had unique profiles, which made it difficult to specify.

(Received Feb. 2, 1979)

### Keywords

Crude oils  
Flame photometric detector  
Gas chromatography  
Petroleum products  
Tar balls