

論 文

河川流出油の同定

高島輝男, 鈴木崇稔

要 旨

河川流出油の分析方法として, GC-FID 法(環境省油汚染対策ガイドライン), 炭化水素ピーク面積の n 次元ベクトル解析法, ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)によるトータルイオンクロマトグラム(TIC)及びフラグメントイオン($m/z=85$)のデータベース検索法等がある. これらの方法を基に, 本研究では, 標準油としてガソリン, ナフサ, 灯油, ケロシン, 軽油, 重油, エンジンオイル, 潤滑油及び植物油を GC-MS によって分析し, TIC 及び $m/z=85$ のクロマトグラムを比較すると共に, 鉱油類については C8~C32 の炭素数毎のピーク面積比を表した 25 次元空間ベクトルの類似度を用いて, 油種判定図を作成して検証を行った結果, 油種判定が可能であることが分かった. 揮発による油成分変化を調べるため, 標準試薬混合油を常温に放置して採取し分析したところ, 放置時間が長くなると共に類似度が減少し, 迅速な採取・分析が必要であることが分かった. 油種不明油を分析して解析した結果, 軽油との類似度が 0.93 と非常に高く, 軽油であると判定した. 標準試薬混合油を水面に浮かべ, 油捕集材を用いた油膜回収・抽出・分析した結果, 回収前後の油の類似度は 0.99(ほぼ同一)であった.

キーワード: 油流出事故, 油分析, 河川, 炭化水素, ガスクロマトグラフ質量分析計

1 はじめに

河川への油流出事故における油膜の分析方法として, 環境省油汚染対策ガイドライン¹⁾に, 水素炎イオン化検出器によるガスクロマトグラフィー(GC-FID 法)によって全石油系炭化水素 (Total Petroleum Hydrocarbon: TPH) を分析し, クロマトグラムの形状によって油種判定することが推奨されている. また, 油成分の n 個の炭化水素ピーク面積を n 次元空間ベクトルで表し, 類似度を算出する方法^{2, 3)}も行われている. ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)による分析については, トータルイオンクロマトグラム(TIC), C_6H_{13} に相当するフラグメントイオン($m/z=85$)のクロマトグラム等の比較及び市販データベースの利用による油種判定法^{4, 5)}が報告されている. 本研究では, ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)を用いて, TIC 及び $m/z=85$ のクロマトグラムを標準油と比較すると共に, C8~C32 の炭素数毎のピーク面積比を表した 25 次元空間ベクトルの類似度を求める油種判定図を作成して検証を行った.

2 材料と方法

標準直鎖炭化水素として, スペルコ社製の Hexane, Heptane, Octane, Nonane, Decane, Undecane, Dodecane, Tridecane, Tetradecane, Pentadecane, Hexadecane,

Heptadecane, Octadecane, Nonadecane, Eicosane, Heneicosane, Docosane, Tricosane, Tetracosane, Pentacosane, Hexacosane, Heptacosane, Octacosane, Nonacosane, Triacontane, Hentriacontane, Dotriacontane 27 種 (C6~C32) を用いた. 標準油として市販のガソリン, エンジンオイル, 灯油, 植物油及び潤滑油, 東京化成工業社製の軽油及び重油, スペルコ社製のケロシン及びナフサを用いた. 油の溶出及び希釈に Hexane(関東化学)を用いた. 油の捕集材(フィルター)には, Empore High performance Extraction Disks(3M, C18 Octadecyl)を用いた.

油の成分は GC-MS(Hewlett Packard, HP6890/5973)を用いて TIC 及び $m/z=85$ の SIM によって分析した. カラムには HP-1MS(agilent 社製, length 30m, I.D. 0.25mm, film 0.25 μ m)を用いた. 注入口温度は 200°C とし, 注入量 1 μ l, split 比は 20:1 とした. カラム温度は 100°C で 5 分保持し, 15°C/min にて 250°C まで昇温後, 250°C で 43 分保持した(total run time: 58min).

3 結果と考察

3.1 標準試薬混合油

Hexane から Octadecane までの標準直鎖炭化水素 (C6~C18) をそれぞれ 100 μ l ずつ混合した溶液に, Nonadecane から Dotriacontane までの標準直鎖炭化水素

(C19～C32)をそれぞれ数mgずつ溶かして標準試薬混合油とし、分析した(図1a, 1b)それぞれの炭化水素のリテンションタイムを表1に示す。分析時間58分以内に炭素数6のhexaneから炭素数32のDotriacontaneまでのピークが検出された。

表1 直鎖炭化水素を混合した標準試薬混合油

リテンションタイム(RT)									
炭素数	RT	炭素数	RT	炭素数	RT	炭素数	RT	炭素数	RT
6	2.49	13	9.74	20	15.62	27	25.63		
7	2.49	14	10.85	21	16.38	28	28.90		
8	3.03	15	11.84	22	17.24	29	33.09		
9	3.75	16	12.71	23	18.27	30	38.49		
10	5.11	17	13.50	24	19.53	31	45.46		
11	6.86	18	14.25	25	21.10	32	54.41		
12	8.42	19	14.94	26	23.10				

標準油として、鉱油類のガソリン、ナフサ、灯油、ケロシン、軽油、重油、使用済みエンジンオイル及び潤滑油(VG68)、また植物油1, 2をhexaneで100倍希釈して分析した。分析結果のクロマトグラム(TIC)の一部(灯油、軽油、潤滑油、重油、植物油1, 植物油2)を図2a～7aに示す。鉱油類は、炭素数8～12でガソリン、炭素数12～28で軽油、炭素数28～44で残油¹⁾の可能性はある。

植物油1, 2のTICクロマトグラム(図6a, 7a)は、異なるパターンを示し、また、鉱油類とも異なっていた。植物油1, 2のm/z=85クロマトグラム(図6b, 7b)において、炭化水素特有のフラグメントピークは検出されず、希釈に用いたhexaneのピークのみが検出された。C₆H₁₃に相当するフラグメントイオン(m/z=85)の有無で鉱油類か否かの判断が可能で、鉱油類はクロマトグラム形状の相違から油種判定が可能であるものと考えられる(図2b～7b)。炭素数7以下の炭化水素はピークの分離が不完全であること、希釈溶媒に炭素数a₆のhexaneを用いていることから、鉱油類の類似度^{2, 3)}の解析対象とする炭化水素を炭素数8から炭素数32とした。まず、m/z=85のクロマトグラムから直鎖炭化水素(C8～C32)のピーク面積比(各直鎖炭化水素のピーク面積/C8～C32のピーク面積総和)を計算した結果を表2及び図8～15に示す。C8～C32のピーク面積比を、標準と未知の油の25成分(C8～C32)をもった25次元空間ベクトルで表し、その2つのベクトルから次式により類似度cosθを求めた(表3)。

$$\cos\theta = \frac{\sum_{i=1}^{|M|} a_i b_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^{|M|} a_i^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{|M|} b_i^2}}$$

Vはベクトル成分数であり25である。aには標準油の直鎖炭化水素ベクトル成分、bには未知の油の直鎖炭化水素ベクトル成分を代入する2つのベクトルが一致するときcosθ=1、直交するときcosθ=0であり、1に近いほどピークパターンが似ていると判定する。

表3から潤滑油と軽油の類似度は0.95である。図12と図15を比較すると直鎖炭化水素のピークの出現エリアが似ている。しかし、図3bと図4bのクロマトグラムを比較すると、直鎖炭化水素のピークパターンは似ているが、全体としては全く異なるクロマトグラムである。潤滑油などの残油系の油は、使用目的に応じて各種油を混合調整されており、製品によって異なるクロマトグラムを示す可能性がある。これらのことを踏まえた油種判定図を図16に示す。

3.2 揮発による標準試薬混合油の成分変化

揮発による標準試薬混合油の成分変化について検討した。標準試薬混合油1mlを1.5mlマイクロチューブに入れ、蓋を開けたまま常温にて放置し、0, 4, 8及び24時間後に1μlずつ採取して分析した解析結果(ピーク面積比)を図17～20に示す。時間経過とともに標準試薬混合油のピークパターンが変化し、炭素数の少ない油成分から揮発し、炭素数が多く不揮発性油の成分の占める割合が増えた。放置時間0時間後と4, 8及び24時間後との類似度はそれぞれ0.99, 0.93及び0.60であった。また、放置時間4, 8及び24時間後と軽油との類似度はそれぞれ0.90, 0.85及び0.52であった。正確な油種判定には河川への流出後、迅速な採取・分析が必要であることがわかった。

3.3 油種不明油の判定実験

油種判定図の検証のため、油種不明油をhexaneで100倍希釈して分析し、その結果を図21a及び図21bに、標準油との類似度を表4に示す。油種判定図に従うと、油種不明油はm/z=85のピークが存在することから鉱油類であり、バックグラウンドが低いことから蒸留系の油となり、軽油との類似度が0.93と非常に高いことから、分析時点において軽油であるものと判定した。

3.4 標準試薬混合油の回収試験

シャーレ(φ90)に水をはり、標準試薬混合油1mlを浮かべて広げた。その後すぐに1cm角に切断した油捕集材を用いて油膜状の標準試薬混合油を回収した。その油捕集材を遠沈管(50ml)に入れてhexane20mlで抽出した油(約1μl)を分析した。解析の結果、標準試薬混合油の回収前後の類似度は0.99(ほぼ同一)であった。

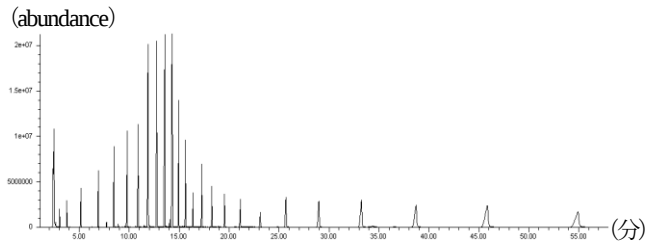


図 1a 直鎖炭化水素を混合した標準試薬混合油の GC/MS (TIC)

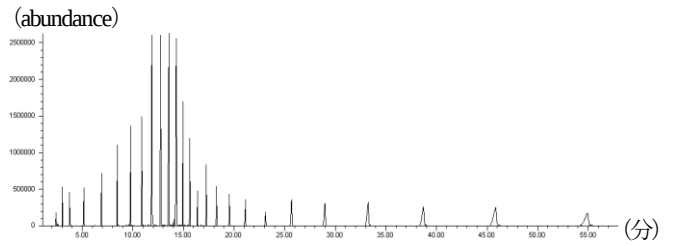


図 1b 直鎖炭化水素を混合した標準試薬混合油の GC/MS (m/z=85)

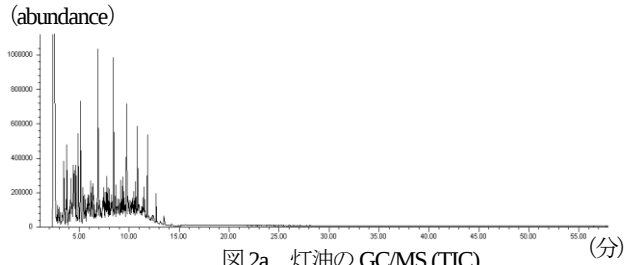


図 2a 灯油の GC/MS (TIC)

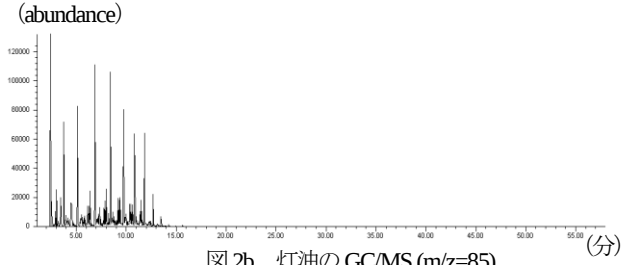


図 2b 灯油の GC/MS (m/z=85)

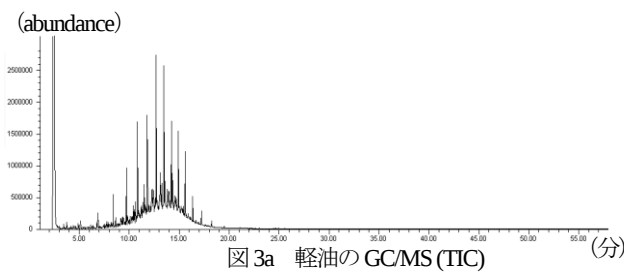


図 3a 軽油の GC/MS (TIC)

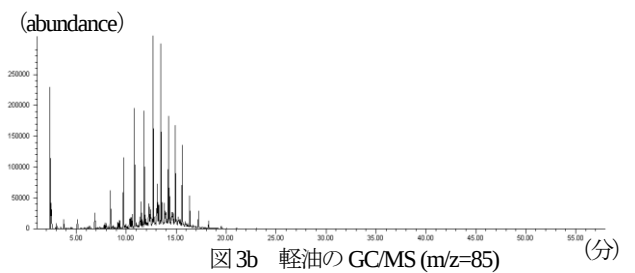


図 3b 軽油の GC/MS (m/z=85)

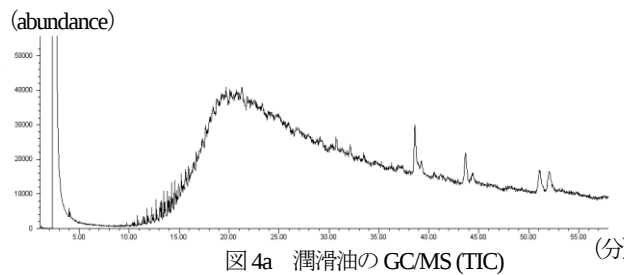


図 4a 潤滑油の GC/MS (TIC)

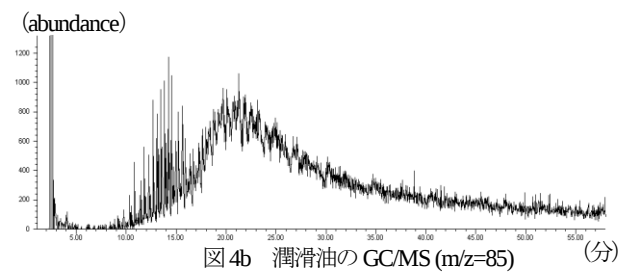


図 4b 潤滑油の GC/MS (m/z=85)

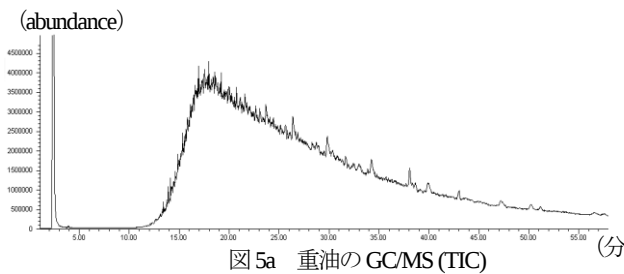


図 5a 重油の GC/MS (TIC)

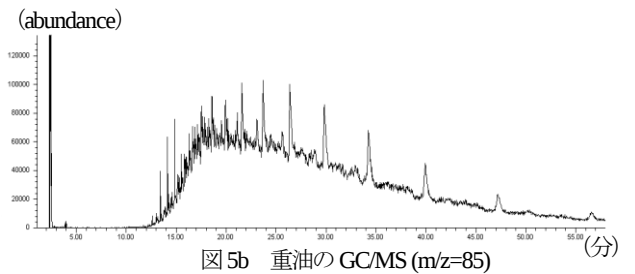


図 5b 重油の GC/MS (m/z=85)

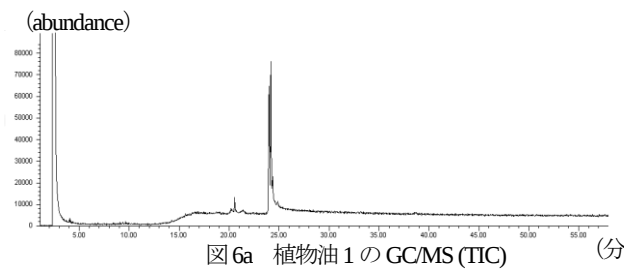


図 6a 植物油 1 の GC/MS (TIC)

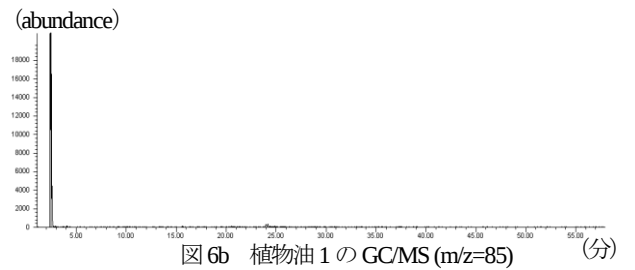


図 6b 植物油 1 の GC/MS (m/z=85)

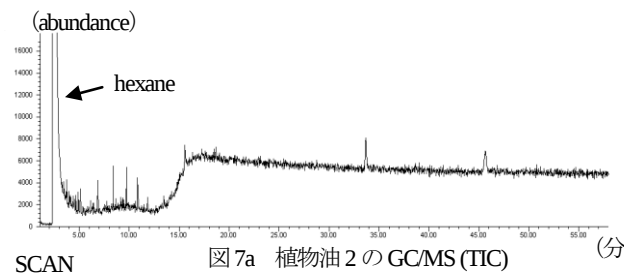


図 7a 植物油 2 の GC/MS (TIC)

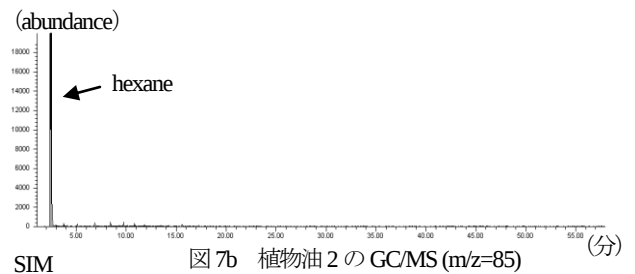


図 7b 植物油 2 の GC/MS (m/z=85)

表2 標準油に含まれるC8～C32のピーク面積比

	c8	c9	c10	c11	c12	c13	c14	c15	c16	c17	c18	c19	c20	c21
ガソリン	0.615342	0.180815	0.111141	0.070438	0.022264	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ナフサ	0.183608	0.366278	0.360442	0.089672	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
灯油	0.050335	0.129047	0.157717	0.162178	0.152819	0.140203	0.109822	0.064538	0.026054	0.007286	-	-	-	-
ケロシン	-	0.030807	0.055034	0.187385	0.270779	0.241829	0.145752	0.068414	-	-	-	-	-	-
軽油	0.00396	0.008171	0.011312	0.017642	0.027841	0.047082	0.080492	0.113092	0.187941	0.150626	0.120328	0.098698	0.078352	0.030227
重油	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.008893	0.013918	0.014854	0.008943	0.01822
エンジンオイル(使用済)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.007973	0.021856	0.018137	0.025573
潤滑油 (VG68)	-	-	-	-	-	-	0.08042	0.111134	0.153536	0.159887	0.182517	0.156467	0.074545	0.081494

	c22	c23	c24	c25	c26	c27	c28	c29	c30	c31	c32	c31	c32	total
ガソリン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
ナフサ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
灯油	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
ケロシン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
軽油	0.013804	0.007558	0.002874	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
重油	0.027502	0.055916	0.066631	0.082912	0.119461	0.146549	0.123659	0.143318	0.083615	0.058858	0.026751	0.058858	0.026751	1
エンジンオイル(使用済)	0.096242	0.131245	0.112254	0.207432	0.097905	0.106371	0.093429	0.081582	-	-	-	-	-	1
潤滑油 (VG68)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1

(面積比) (注) C8～C32の面積比の合計を100%とする

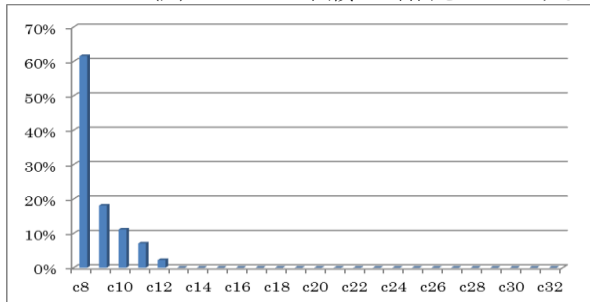


図8 ガソリンのピーク面積比 (炭素数)

(面積比)

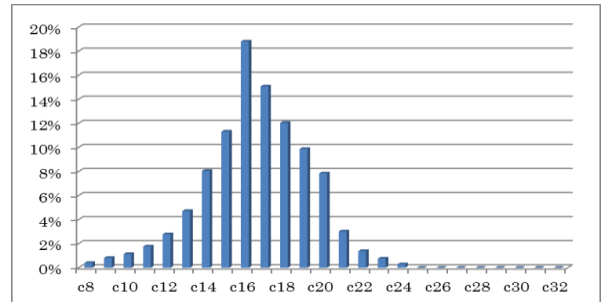


図12 軽油のピーク面積比 (炭素数)

(面積比)

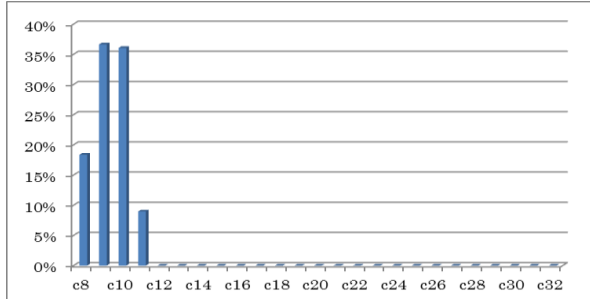


図9 ナフサのピーク面積比 (炭素数)

(面積比)

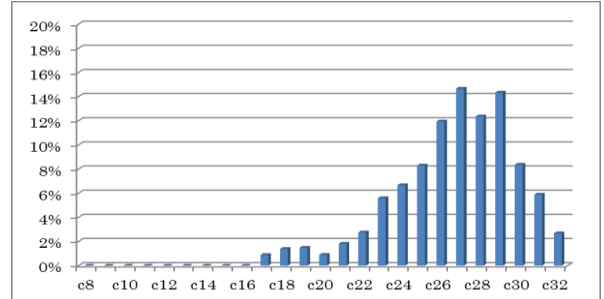


図13 重油のピーク面積比 (炭素数)

(面積比)

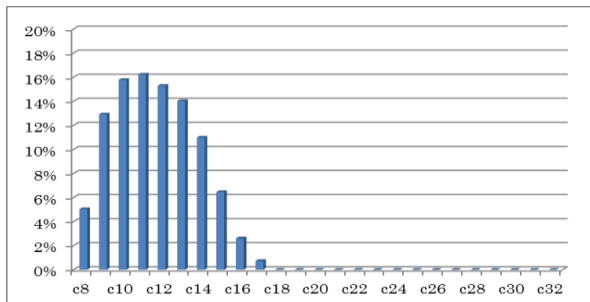


図10 灯油のピーク面積比 (炭素数)

(面積比)

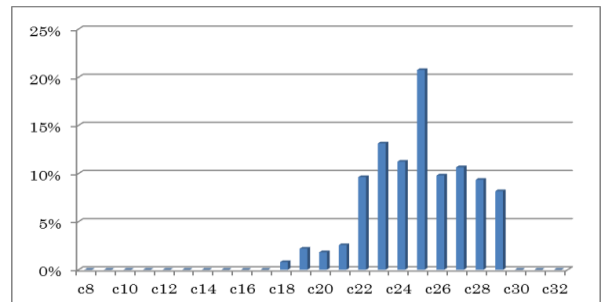


図14 使用済みエンジンオイルのピーク面積比 (炭素数)

(面積比)

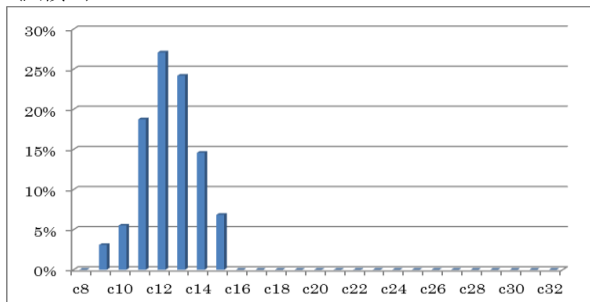


図11 ケロシンのピーク面積比 (炭素数)

(面積比)

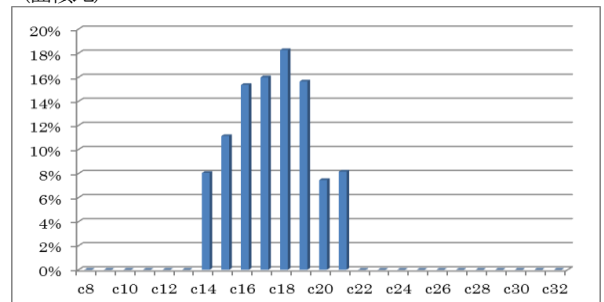


図15 潤滑油のピーク面積比 (炭素数)

表3 標準油の類似度

	ガソリン	ナフサ	灯油	ケロシン	軽油	重油	エンジン オイル	潤滑油
ガソリン	1	0.62	0.37	0.11	0.032	0	0	0
ナフサ	0.62	1	0.64	0.2	0.05	0	0	0
灯油	0.37	0.64	1	0.87	0.32	0.00057	0	0.16
ケロシン	0.11	0.2	0.87	1	0.29	0	0	0.12
軽油	0.032	0.05	0.32	0.29	1	0.064	0.069	0.95
重油	0	0	0.00057	0	0.064	1	0.79	0.072
エンジンオイル	0	0	0	0	0.069	0.79	1	0.065
潤滑油	0	0	0.16	0.12	0.95	0.072	0.065	1

(表の右上及び左下は同一値を示す)

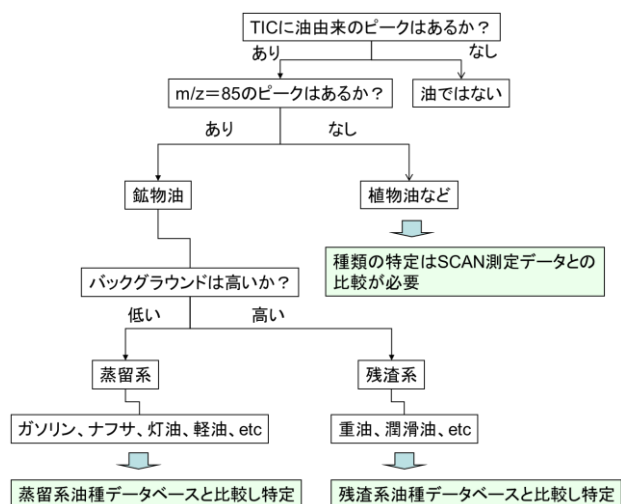


図16 油種判定図

(面積比)

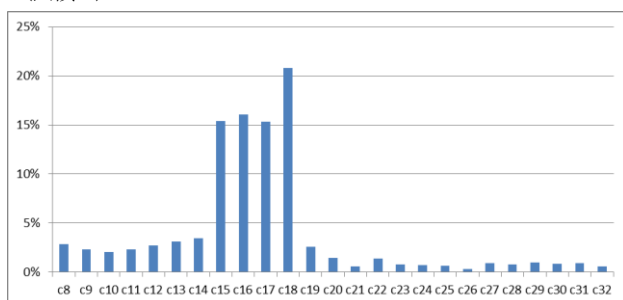


図17 標準試薬混合油0時間後のピーク面積比 (炭素数)

(面積比)

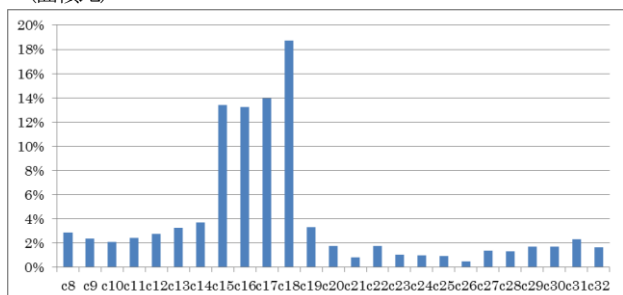


図18 標準試薬混合油4時間後のピーク面積比 (炭素数)

(面積比)

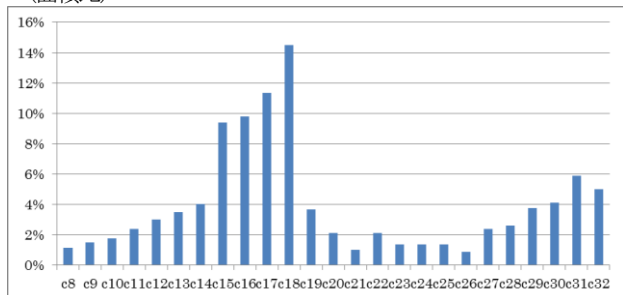


図19 標準試薬混合油8時間後のピーク面積比 (炭素数)

(面積比)

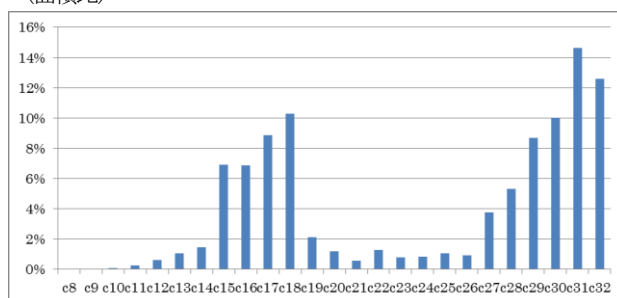


図20 標準試薬混合油24時間後のピーク面積比 (炭素数)

(abundance)

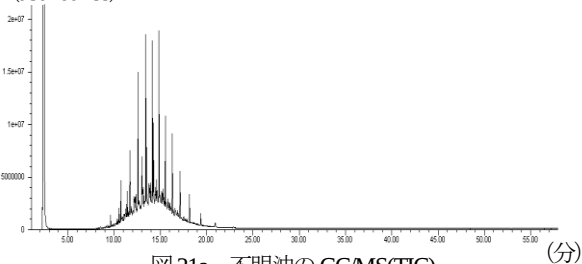


図21a 不明油のGC/MS(TIC)

(abundance)

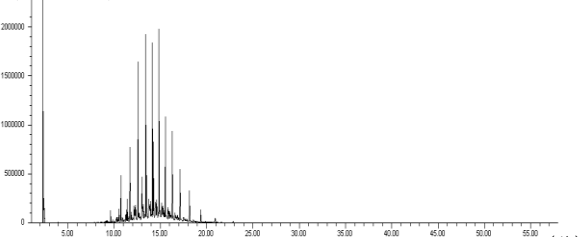


図21b 不明油のGC/MS(m/z=85)

表4 類似度

	ナフサ	ガソリン	ケロシン	灯油	軽油	重油	エンジン オイル	潤滑油
不明油	0	0	0.076	0.12	0.93	0.12	0.17	0.97

4 まとめ

鉱油類のガソリン、ナフサ、灯油、ケロシン、軽油、重油、使用済みエンジンオイル及び潤滑油(VG68)、また植物油1、2をGC-MSで分析した結果、TICクロマトグラム及びm/z=85クロマトグラムの比較によって、おおよその油種判定が可能であった。

鉱油類について、m/z=85のクロマトグラムから直鎖炭化水素(C8~C32)のピーク面積比(各直鎖炭化水素のピーク面積/C8~C32のピーク面積総和)を計算し、標準油と油種不明油の25成分(C8~C32)をもった25次元空間ベクトルで表し、その2つのベクトルの角度から類似度を求めた。類似度は、クロマトグラム形状の比較よりも客観的な数値として油種判定に利用できることがわかった。

揮発による油成分変化を検討した結果、正確な油種判定には、河川への油流出後の迅速な採取・分析が必要であることがわかった。

油種不明油を分析・解析した結果、軽油との類似度が 0.93 と非常に高いことから、分析時点において軽油であるものと判定とした。

標準試薬混合油を水面に浮かべ、油捕集材を用いた油膜回収・抽出・分析した結果、回収前後の油の類似度は 0.99 であり、ほぼ同一であると判定した。

文 献

- 1) 環境省油汚染対策ガイドライン, 101-102, 2006.
- 2) 田村新八郎: ぶんせき, 6, 379, 1978.
- 3) 田中耕, 丹羽隆, 渡辺憲人, 中村哲夫: 河川水中の微量流出油の識別について, 岐公研年報, 13, 28-32, 1985.
- 4) 下尾和歌子, 田中克正, 下濃義弘: GC/MS データベースを用いた鉱物油の油種判別方法の検討, 山口県環境保健センター, 53, 61-64, 2010.
- 5) 藤原英隆, 鈴木元治, 吉岡冒徳, 中野武: 鉱物油による環境汚染時の GC-MS を用いた汚染成分の分析事例, 兵庫県立健康環境科学研究所センター紀要, 2, 23-27, 2005.

Identification of oils flowed into river

Teruo TAKASHIMA, Takatoshi SUZUKI

*Gifu Prefectural Research Institute for Health and Environmental Sciences:
1-1, Naka-fudogaoka, Kakamigahara, Gifu 504-0838, Japan.*

Summary

Oils flowed into rivers have analyzed with GC-FID (Ministry of the Environment: Guidelines to deal with oil pollution), n-dimensional vector analysis of hydrocarbon peak areas, total ion chromatograms (TIC) and fragment ion chromatograms ($m/z=85$) of GC-MS and so on. In this study, gasoline, naphtha, kerosene, light oil, heavy oil, engine oil, lubricating oil and vegetable oil as standard oils were analyzed with the chromatograms of TIC and $m/z=85$ of GC-MS, the similarity rates of 25-dimensional vectors (which expressed the peak area ratios of C8-C32) and the figure to identify oils. As a standard reagent mixture oil was left in air for a longer time, the similarity rate decreased more with the volatilization of oil ingredients. An unknown oil was judged to be the light oil with a similarity rate of 0.93. The standard reagent mixture oil was floated on the surface of the water, collected with a filter and analyzed, and the similarity rate of the oil before and after the collection was 0.99 (approximately same).

Keywords: river, oil, analysis, hydrocarbon, GC-MS