

博多湾で採取された球状固形物の成分分析

環境科学課 水質担当

1 はじめに

令和4年8月に、博多湾の海岸に白色油状の核に砂が付着し球状となっている固形物（以下、「白色球状固形物」とする。）が多数認められたことから、原因究明を目的として白色球状固形物の成分分析を行った。その結果、若干の知見が得られたので報告する。

2 方法

2.1 試料

博多湾の海岸で採取された白色球状固形物を試料とした。

2.2 分析方法

2.2.1 外観及び臭気

試料は、そのまま目視で外観及び性状を確認し、加温せずに臭気を確認した。

2.2.2 *n*-ヘキサンによる抽出

試料のうち、6個体（重量約8 g）を共栓付三角フラスコに採り、*n*-ヘキサン（関東化学製残留農薬試験・PCB試験用（5,000倍濃縮））及び精製水の1:1混合溶液に浸漬し、50~60°Cの湯浴中で数分間加熱後、超音波洗浄器（SIBATA製SU-9TH）にて10分間超音波を照射後、10分間振とう抽出した。液相は下層から水層、懸濁層、白濁層、*n*-ヘキサン層の4層に分離したので、水層及び懸濁層を捨て、白濁層及び*n*-ヘキサン層を脱水ろ過し、*n*-ヘキサン層及び脱水ろ紙に残った白色の沈殿物（以下、「白色沈殿物」とする）を回収した。*n*-ヘキサン層は、冷却遠心機（久保田製作所製5930）で20°C、2,000 rpm（840×g）、10分間遠心分離後、上清を減圧濃縮し、油状液体を回収した。

2.2.3 成分分析

2.2.2で得られた油状液体をそのままフーリエ変換赤外分光光度計（以下、「FT-IR」とする。）（島津製作所製IR Affinity-1S）にて、赤外吸収スペクトルを取得し、ライブラリ検索を行った。次に、油状液体10 mgを*n*-ヘキサン10 mLに溶解し、水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ（以下、「GC-FID」とする。）で表1の条件で分析した。脂肪酸標準品として、オレイン酸（関東化学製鹿一級）を用いた。

2.2.2で得られた白色沈殿物について、FT-IRによる赤外吸収スペクトル取得し、ライブラリ検索を行った。電子顕微鏡（日本電子製JCM-7000）を用いて、エネルギー分散型X線分光法による元素分析を行った。

2.2.4 脂肪酸のGC-MS分析

オレイン酸（関東化学製鹿一級）、パルミチン酸（関東化学製特級）及びステアリン酸（関東化学製特級）を脂肪酸標準品として調製した*n*-ヘキサン溶液（10 mg/mL）1 mLに対し、メタノール（関東化学製残留農薬試験・PCB試験用（5,000倍濃縮））0.5 mL、濃硫酸（98%、富士フイルム和光純薬製特級）50 µLを加え、40°Cで30分間静置後、*n*-ヘキサン1 mL及び精製水1 mLを加えて振とうし、水層を捨てた後、1 mLの精製水で洗浄し、残ったヘキサン層を脱水ろ紙でろ過して全量を2 mLとし、メチルエステル化した。油状液体は*n*-ヘキサン溶液10 mg/mLを調製し、同様に操作した。白色沈殿物は、50 mgを*n*-ヘキサン5 mL及び2 mol/L塩酸2 mLを混合した溶媒に超音波を照射して溶解し、脂肪酸カルシウム塩を脂肪酸に変換後、*n*-ヘキサンに抽出し得られた脂肪酸*n*-ヘキサン抽出液1 mLを同様に操作し脂肪酸のメチルエステル化を行った。これらの脂肪酸のメチルエステル化*n*-ヘキサン溶液を表2の条件でGC-MSに供した。

表1 GC-FID分析条件

機種	: Agilent Technologies 7890B
カラム	: Rtx-5 0.53 mm×30 m, 0.10 µm
カラム温度	: 60°C —(40°C/min)— 220°C(10°C/min) — 320 (1 min)
注入口温度	: 310°C
キャリアガス	: He 10 mL/min
注入方法, 注入量	: スプリットレス, 2 µL
ガス流量	: H ₂ 40 mL/min, Air 400 mL/min N ₂ (メイクアップ) 30 mL/min

表2 GC/MS分析条件

機種	: Agilent Technologies 7890B/7000D
カラム	: DB-5MS 0.25 mm×30 m, 0.25 µm
カラム温度	: 40°C (2 min) — (8°C/min)— 310°C (5 min)
注入口温度	: 250°C

キャリアガス：He 1.2 mL/min
注入方法，注入量：スプリットレス，2 μ L
モニタイオン：33-600 (Scan)

3 結果及び考察

3.1 試料の外観及び臭気

試料は，多数の砂が付着した直径 1 cm 程度の球状をしており，断面の核部分はその常温で固体の油脂と類似していた（図 1）また，酸化した油脂様の臭気が認められた。



図1 白色球状固形物の写真（左：球状，右：断面）

3.2 FT-IR結果

2.2.2 で得られた油状液体の赤外吸収スペクトルを取得した結果，1,740 cm^{-1} 付近にカルボキシル基由来の伸縮振動の吸収が認められた。得られた赤外吸収スペクトルをライブラリ検索した結果，C18 脂肪酸のパターンに類似していた。一方，白色沈殿物の赤外吸収スペクトルは 1600 cm^{-1} 付近及び 1550 cm^{-1} に特徴的な吸

収が認められ，油状液体とは異なるスペクトルパターンであった。白色沈殿物の赤外吸収スペクトルをライブラリ検索した結果，ステアリン酸カルシウムのパターンに類似していた。油状液体及び白色沈殿物の赤外吸収スペクトルを図 2 に示す。

3.3 油状液体のGC-FID結果

油状液体の *n*-ヘキサン溶解液を GC-FID で測定した結果，脂肪酸のピークが検出され，C18 脂肪酸であるオレイン酸のピークパターンとほぼ一致していた。クロマトグラムを図 3 に示す。なお，通常の動植物油脂の分析において検出されるトリグリセリドのピークは認められなかった。

3.4 白色沈殿物の元素分析結果

白色沈殿物をエネルギー分散型 X 線分光法による元素分析を行った結果，炭素 78%，酸素 16%，カルシウム 6%であった。

3.5 脂肪酸のメチルエステル化及びGC-MS分析結果

油状液体をメチルエステル化し GC-MS で測定した結果，オレイン酸及びパルミチン酸のピークが検出された（図 4）。白色沈殿物から遊離させた脂肪酸をメチルエステル化して GC-MS で分析した結果，パルミチン酸及びステアリン酸のピークが検出された（図 4）。これらの結果から，油状液体はオレイン酸及びパルミチン酸の 2 つの脂肪酸が主成分であり，白色沈殿物はステアリン酸及びパルミチン酸のカルシウム塩が主成分であると推察された。

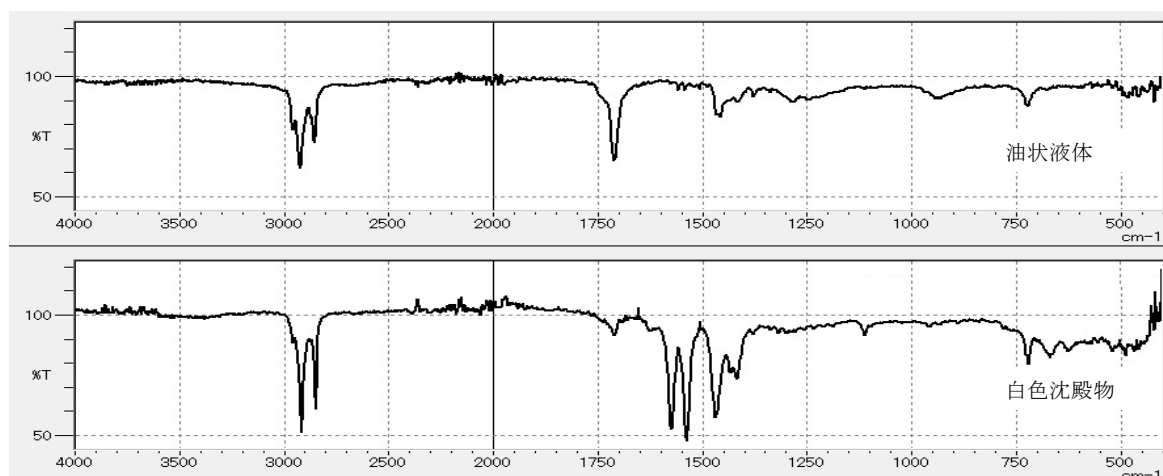


図2 油状液体及び白色沈殿物の赤外吸収スペクトル

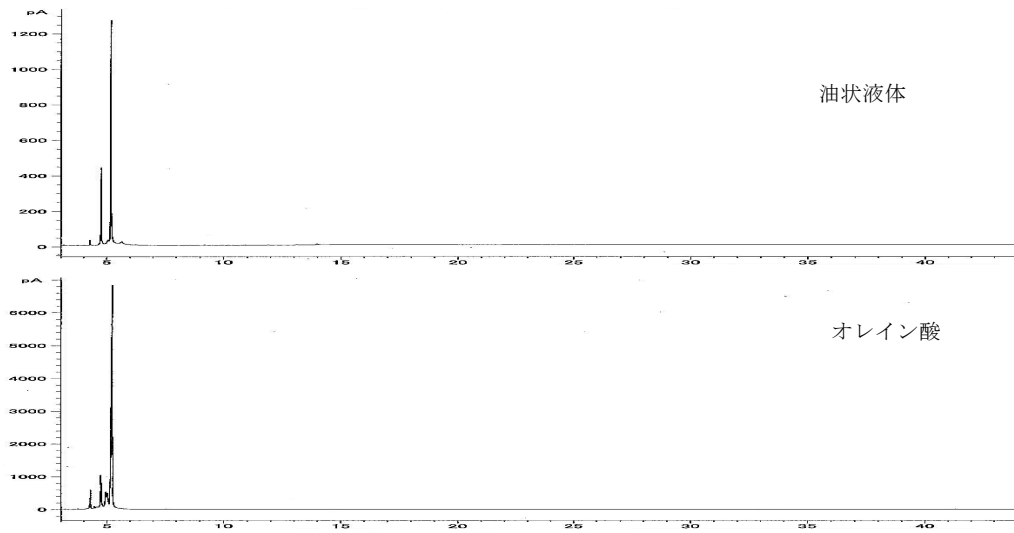


図3 GC-FIDによる油状液体及びオレイン酸のクロマトグラム

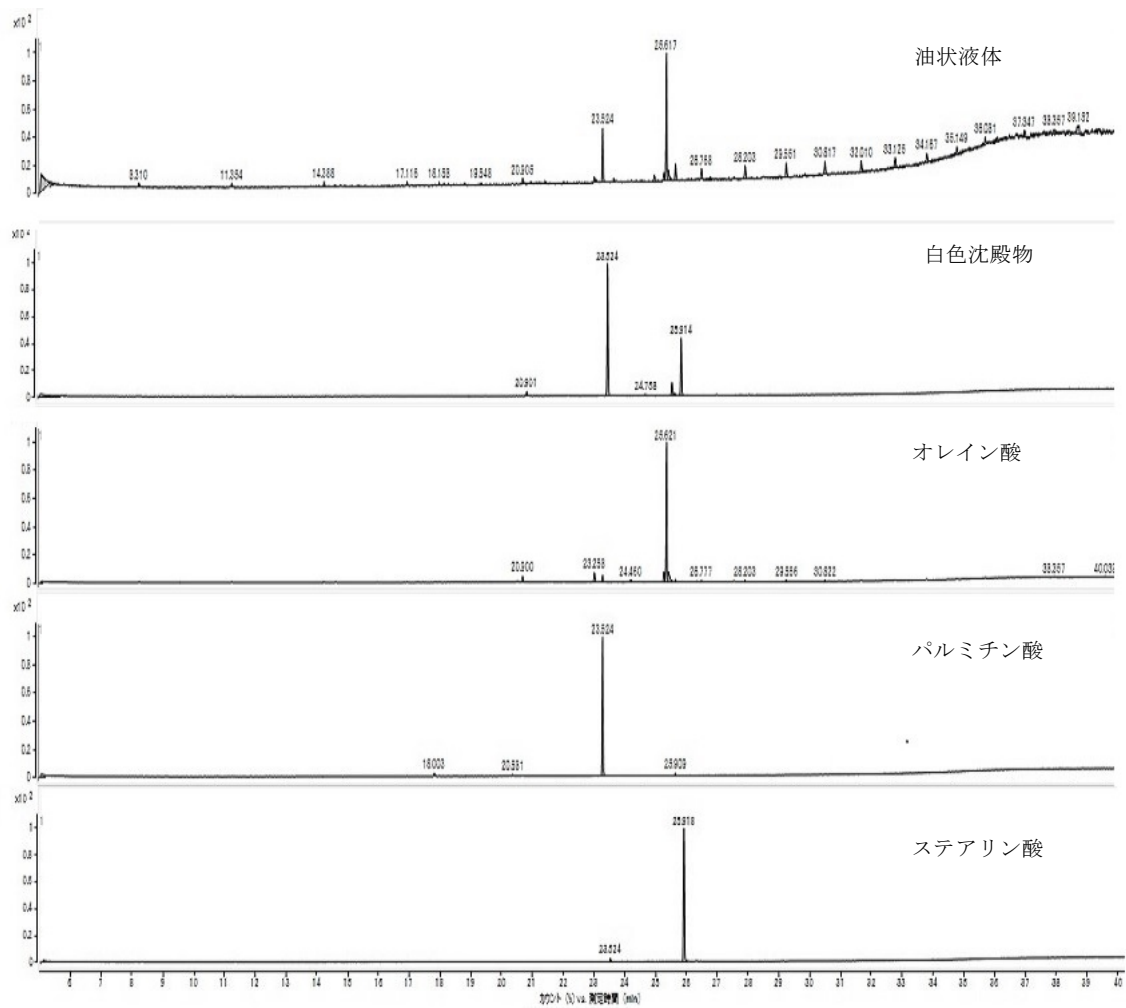


図4 GC-MSによる油状液体、白色沈殿物及び脂肪酸メチルエステルのTICクロマトグラム

4 まとめ

博多湾で採取された白色球状固形物について、*n*-ヘキサン抽出により得られた油状液体及び白色沈殿物について成分分析を行った。その結果、油状液体の主成分はオレイン酸及びパルミチン酸であり、白色沈殿物の主成分はステアリン酸及びパルミチン酸のカルシウ

ム塩であると推察された。以上のことから、白色球状固形物は、オレイン酸及びパルミチン酸並びにステアリン酸カルシウム及びパルミチン酸カルシウムの混合物と推察された。採取場所、外観及び分析結果から、白色球状固形物はいわゆる「オイルボール」の可能性が高いと考えられた。