

鉱物油の成分及びその水溶性成分のGC/MSによる分析

山中 栄美¹・松原 英隆¹

Analytical Method for mineral oils and their water soluble constituents using GC/MS

Emi YAMANAKA and Hidetaka MATSUBARA

鉱物油の環境中への流出事故発生時の対応策として、鉱物油（ガソリン、灯油、軽油、重油）、およびその水溶性成分をGC/MSで分析する方法について検討した。その結果、鉱物油の分析方法として低沸点成分についてはパージ・トラップ-GC/MS法を用いて分析し、高沸点成分については、ペンタン抽出-GC/MS法で分析する方法がよいことがわかった。また、水溶性成分についてはパージ・トラップ-GC/MS法のみで充分分析できることがわかった。

Key Words : 鉱物油 mineral oil, 河川水汚染 riverwater pollution, 地下水汚染 groundwater pollution, GC/MS gas chromatography-mass spectrometry, パージ・トラップ purge and trap method, ペンタン抽出 pentane extract

I はじめに

現代社会は非常に広い分野において鉱物油が使用されており、鉱物油の環境中への流出事故もしばしば発生する。福岡市では鉱物油による河川水の汚染事故の際にはペンタン抽出-GC-FID分析で対応してきたが¹⁾、沸点の低い成分を多く含むガソリン等は濃縮操作が行えず分析しにくいといった問題点があった。そこで鉱物油の分析として、低沸点成分についてはパージ・トラップ-GC/MS法を用いて分析し、高沸点成分についてはペンタン抽出-GC/MS法で分析する方法について検討した。また地下水が鉱物油によって汚染されることもあるが、このとき鉱物油中の脂肪族炭化水素類は水に溶解しにくいいため、地下水に含まれる成分は芳香族成分の割合が非常に多くなることがわかっている。それらについて分析した例としては、W. E. Colemanら²⁾や、F. Z. Y. rcherら³⁾による報告がある。しかし、その分析方法はペンタンやヘキサンで抽出した後、FID-GCあるいは、GC/MSで分析するため、水溶性成分が低濃度の場合には濃縮操作が必要となり、低沸点成分が揮散する恐れがある。したがって、本研究では水溶性成分の分析としてパージ・トラップ-GC/MSで分析する方法について検討した。

II 実験方法

1. 試料

1) 鉱物油添加試料

鉱物油 1g をメタノール 20 ml に溶かし、鉱物油の 5% メタノール溶液を調製した。パージ・トラップ-GC/MS法については、5% メタノール溶液 2 μ l を蒸留水 20 ml に加え添加試料とした。ペンタン抽出-GC/MS法については、5% メタノール溶液 0.1 ml を蒸留水 1000 ml に加え添加試料とした。

2) 鉱物油の水溶性成分試料

蒸留水 1000 ml に鉱物油 2 ml を加え、ゆるやかに 1 日攪拌した後の水層部分を水溶性成分試料とした。

3) 実試料

福岡市内で生じた鉱物油による汚染事故の際に採水したものを。

2. 分析方法

1) パージ・トラップ-GC/MS法 (PT-GC/MS法)

試料水 20 ml をパージ瓶に分取した後、60 $^{\circ}$ C のオーブン中で、窒素ガス (50 ml/min) で 10 分間鉱物油をパージし吸着管 (CARBOTRAP 400) に吸着させた。次に窒素ガス (50 ml/min) を用いて 10 分間ドライパージした後、この吸着管をヘリウムガス (20 ml/min) を

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

流しながら、350℃で2分間熱脱離し、スプリット比(10:1)でGC/MSに導入し分析を行った。分析装置及び条件を次に示す。

(1) 分析装置

GC/MS: 島津製 GC-14 A/GCMS-QP 2000

パージ・トラップ装置: SUPELCO製

MODEL 1000 / 110

熱脱離装置: SUPELCO製 MODEL 890

吸着管: CARBOTRAP 400

(長さ 11.5 cm, 内径 4 mm, ガラス製)

(充填剤 Carbotrap F, Carbotrap C, Carbotrap B, Carboxen-569)

(2) 分析条件

使用カラム: SUPELCO製 SPB-1

(内径 0.32 mm × 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm)

カラム温度: 40℃ (2 min) - 10℃/min

- 280℃ (2 min)

注入口温度: 150℃

インターフェイス温度: 250℃

2) ペンタン抽出-GC/MS法

試料水 1000 ml を分液ロートにとり、これにペンタン 50 ml を加え抽出した。ペンタン層を硫酸ナトリウム(無水)で脱水後、ロータリーエバポレーターで約 5 ml まで濃縮した後、窒素を吹き付けて更に 1 ml まで濃縮した。濃縮したペンタン溶液 2 μl を GC/MS で分析した。分析装置及び条件を次に示す。

(1) 分析装置

GC/MS: 島津製 GC-14 A/GCMS-QP 2000

(2) 分析条件

使用カラム: SUPELCO製 SPB-1

(内径 0.32 mm × 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm)

カラム温度: 40℃ (2 min) - 10℃/min

- 280℃ (2 min)

注入口温度: 150℃

インターフェイス温度: 250℃

III 結果と考察

1. 鉱物油のPT-GC/MS法による分析

図1に濃度 5 mg/l のガソリン、灯油、軽油、A重油のPT-GC/MS-TICを示す。ガソリンは非常に早いリテンションタイムにピークが見られ、ベンゼン(ピーク1)、トルエン(ピーク2)、キシレン(ピーク3、4)等の芳香族化合物が主な成分であった。他の鉱物油については検出された化合物のほとんどが飽和脂肪族炭化水素類であった。得られたTICを比較すると、ガソリンは

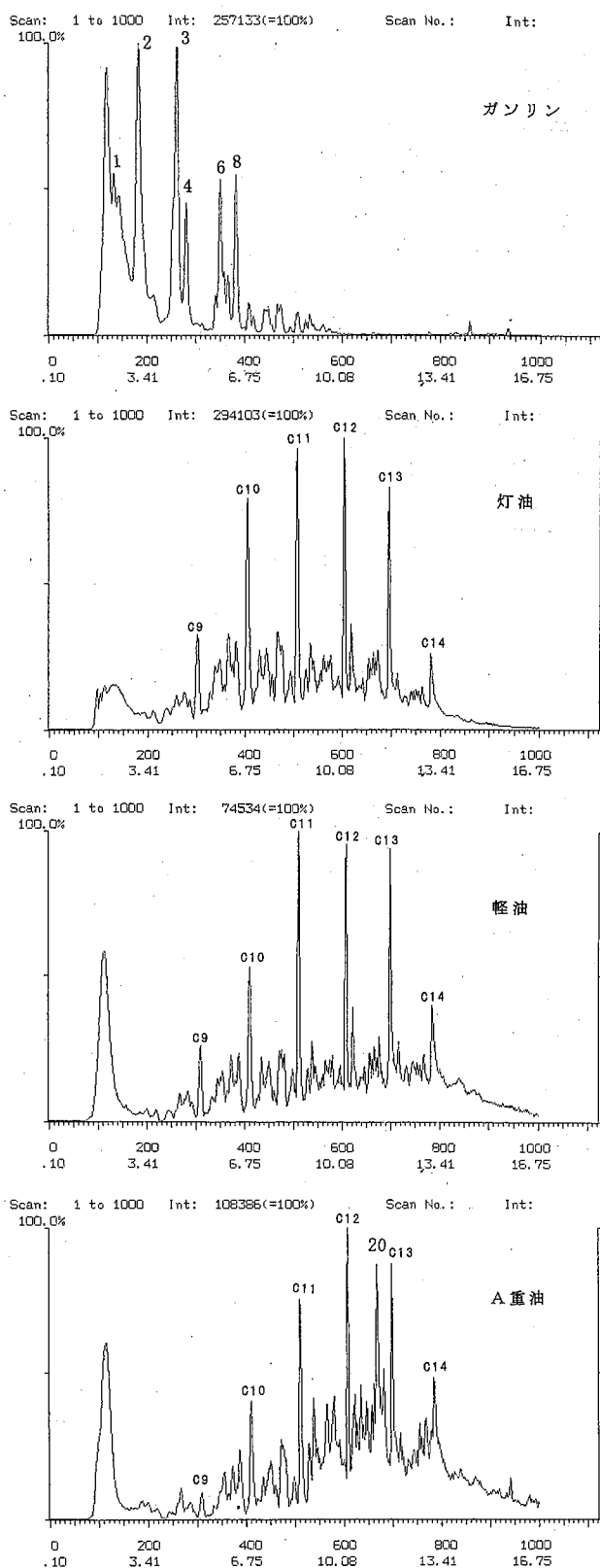


図1 鉱物油のPT-GC/MS-TIC

低沸点の芳香族成分が非常に多く他の鉱物油と全く異なったパターンを示し、容易に識別できることがわかった。灯油、軽油、重油については、この順番に低沸点成分が少なくなっている傾向は若干認められたが、これは鉱物

油そのものを分析した結果であり、実際に環境中に流出した場合には低沸点成分の揮散等が考えられ、PT-GC/MS法でこれらの鉱物油を識別することは困難と考えられる。重油については、ナフタレン環を有する化合物（ナフタレンやメチルナフタレン）が、灯油、軽油より強い強度で検出され、軽油、灯油と重油を区別する指標になると思われる。

2. 鉱物油のペンタン抽出-GC/MS法

図2にガソリン、灯油、軽油、A重油のペンタン抽出-GC/MS-TICを示す。ガソリンは濃縮時にベンゼン等の低沸点成分が揮散するため正確な分析ができなかった。灯油、軽油、重油については本法は全ての成分を抽出しGC/MSで分析することができるので、PT-GC/MS法より正確な比較が可能であった。本法を用いた場合、灯油には炭素数が16以上のものは少なく灯油と軽油および重油との識別は可能であった。またこの方法においても重油についてはナフタレンやメチルナフタレンが、灯油、軽油より強い強度で検出され、軽油と重油の識別は可能であると思われる。ただし本法を用いた場合、鉱物油の濃度が低いと濃縮率を非常に高くしなければならぬためフタル酸エステル等の妨害を受けやすく、分析環境には充分注意する必要があると考えられる。

3. 鉱物油の水溶性成分の分析

図3にガソリン、灯油、軽油、A重油の水溶性成分のPT-GC/MS-TICを示す。ガソリンの水溶性成分は、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等であった。ガソリンは他の鉱物油に比較してベンゼンが強く検出された。灯油と軽油はよく似たTICを示したが、軽油の方が灯油よりも遅いリテンションタイムのピーク（ピーク14, 17, 18）が見られた。A重油は、軽油までには少なかったナフタレンやメチルナフタレンが大きな強度で検出された。したがって、灯油と軽油の識別はしにくいことが予想されるが、他の鉱物油については識別できることが明らかとなった。

次にペンタン抽出-GC/MS法を用いてPT-GC/MS法では分析できない高沸点成分についても分析を試みた。その結果を図4に示す。高沸点成分についてPT-GC/MS法よりペンタン抽出-GC/MS法を用いた方が識別しやすいという結果は得られなかった。したがって水溶性成分の分析は、PT-GC/MS法のみで充分であることがわかった。

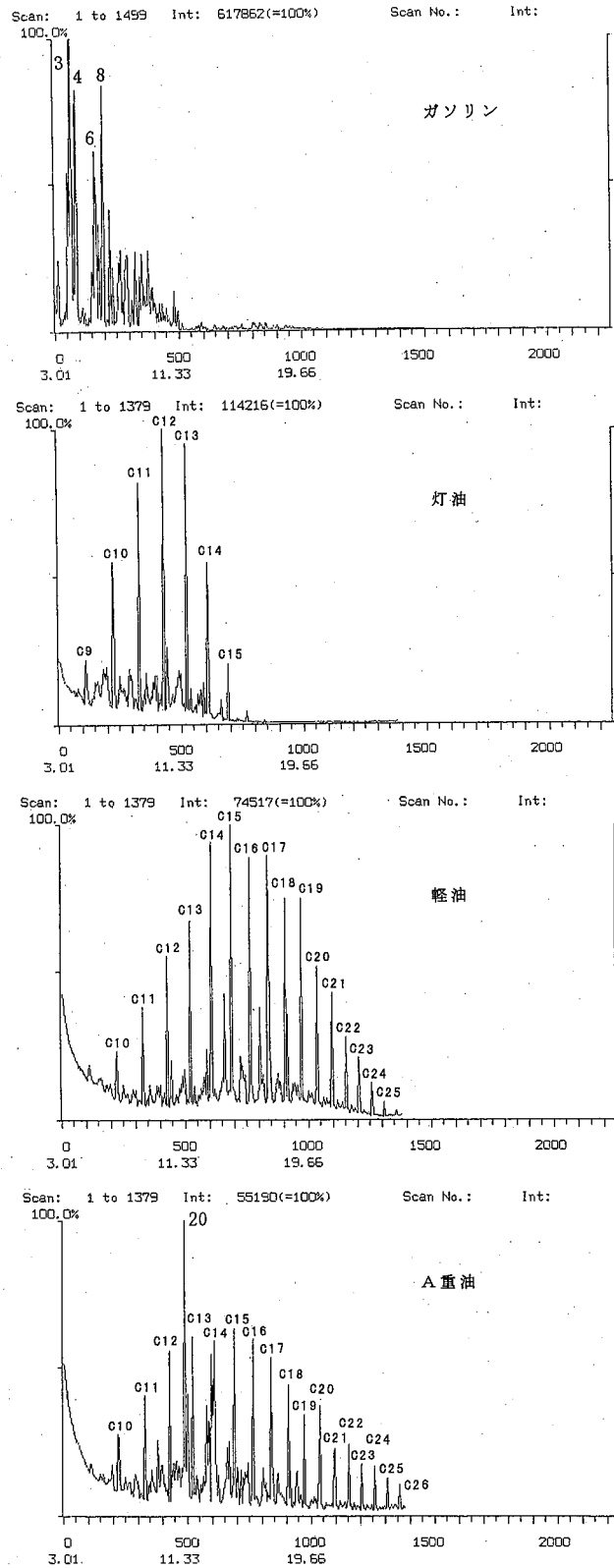


図2 鉱物油のペンタン抽出-GC/MS-TIC

4. 鉱物油による地下水汚染事故時の分析例

以上の事実をもとに福岡市内で生じた2件の鉱物油による汚染事故（事故例A, 事故例B）の際、原因となった鉱物油の同定を行った結果を以下に示す。

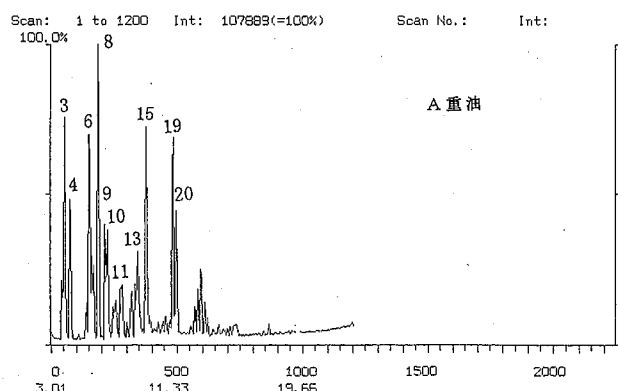
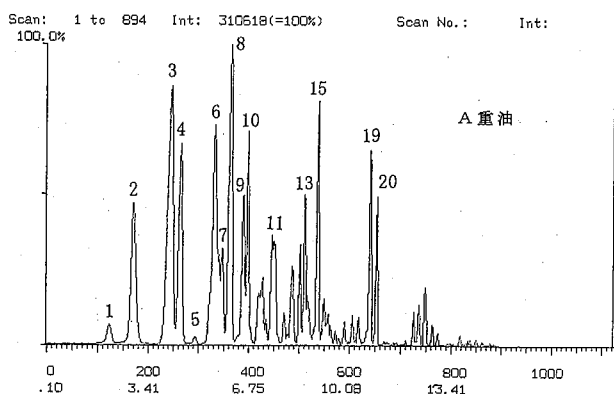
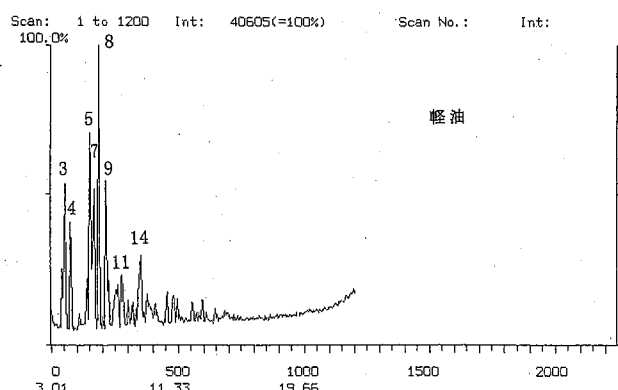
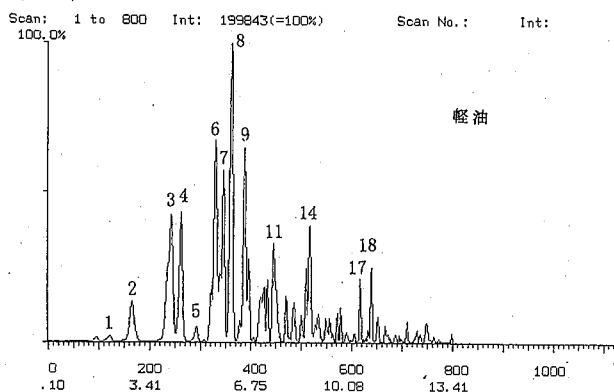
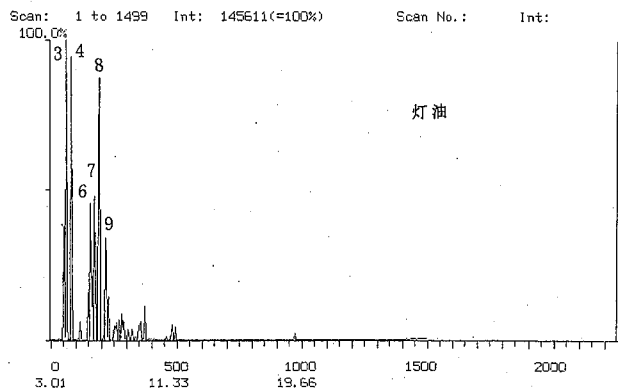
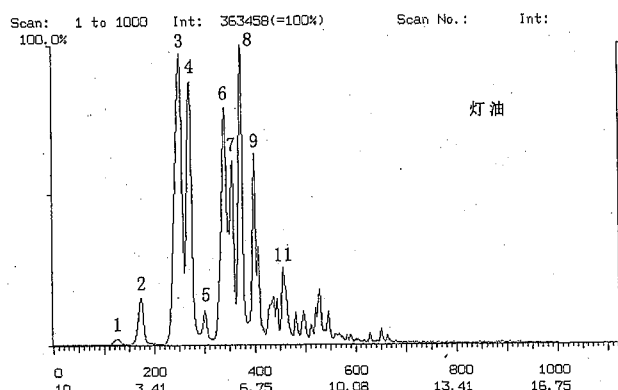
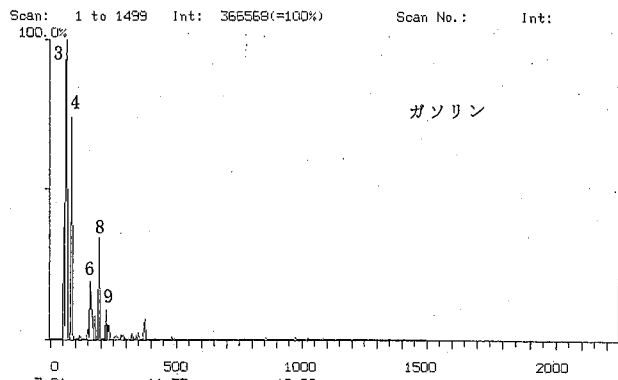
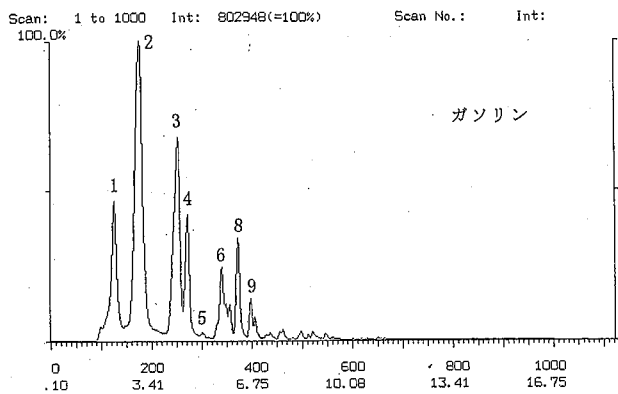


図3 鉱物油の水溶性成分のPT-GC/MS-TIC

図4 鉱物油の水溶性成分のペンタン抽出-GC/MS-TIC

事故例A(図5)の場合は、ベンゼンが非常に多く検出され、しかも明らかなピークはトリメチルベンゼンまでしか認められなかったことから、ガソリンによる汚染と推定された。ここで、ガソリンの水溶性成分のPT-G

C/MS-TICと比べてベンゼンの量が多く、トルエンの量が少なかったのは、ベンゼンは生物分解を受けにくく、トルエンは非常に生物分解を受けやすいためと考えられた。

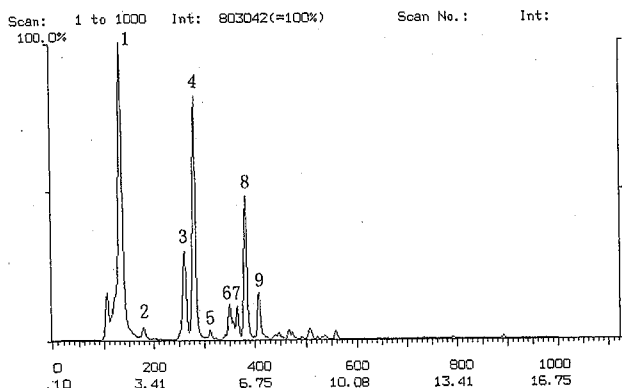


図5 A地区汚染井戸水のPT-GC/MS-TIC

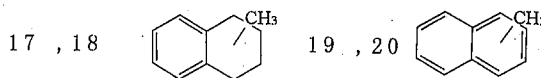
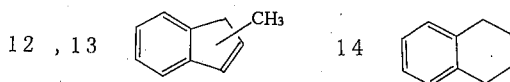
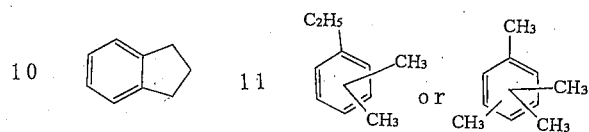
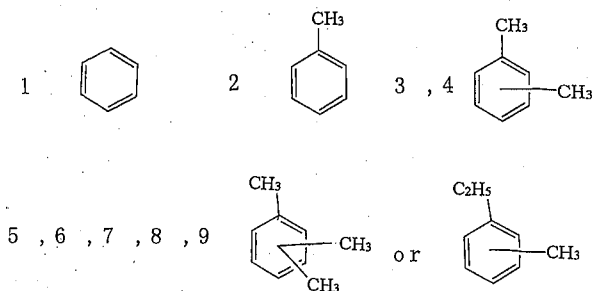


図7 GC/MS分析で検出されたピークの同定または推定構造式

同定された化合物は、1, 2, 3, 4, 15, 19, 20.

その他は推定構造式である。

れる。

本分析法を用いて油事故時に分析を行ったのは井戸水の汚染事例のみであるが、河川等の地表水が鉱物油によって汚染された場合にも本分析法は適用できるものと考えられる。

IV ま と め

今回、鉱物油の成分および水溶性成分をGC/MSで分析し、鉱物油による環境汚染事故が生じた場合の調査方法を開発した。

表流水等の汚染の際のように地表水が分析できる場合は、まずPT-GC/MS法にてガソリンかそれ以外の鉱物油かを同定し、次にペンタン抽出-GC/MS法で灯油

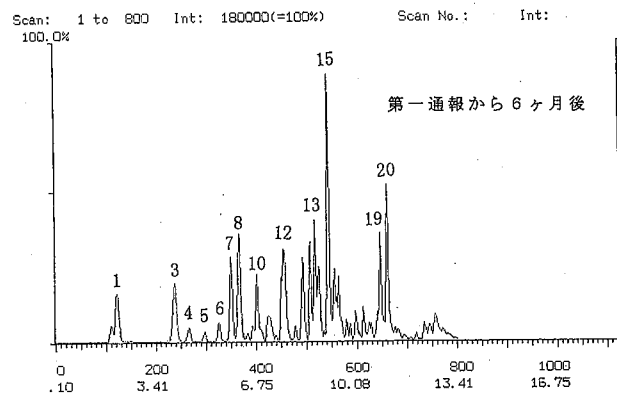
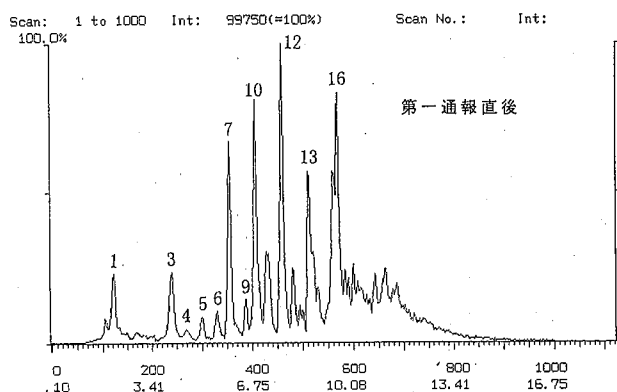


図6 B地区汚染井戸水のPT-GC/MS-TIC

事故例B(第一通報直後)の場合は、ベンゼン、トルエン等に比べて遅いリテンションタイムのピークが多いため、ガソリンによる汚染でないことは確認できた。また灯油よりも高沸点の鉱物油であることは推察されたが、軽油であるか重油であるかを特定することは出来なかった。しかし6ヶ月後のPT-GC/MS-TICでは、重油に特徴的なナフタレンやメチルナフタレンが検出され、重油であることが明らかになった。このように時間とともにクロマトグラムパターンが変化した理由としては、重油中の水溶性成分が地下水に移行していく際にクロマト効果によって成分が分離しながら溶出したためと考えら

であるか、または軽油、重油を同定する。軽油と重油の同定は、重油に多量に含まれているナフタレンやメチルナフタレンの強度により同定する。

井戸水が汚染された場合のように地下水が分析の対象となる場合は、PT-GC/MS法で分析し、ベンゼンが他の芳香物化合物より多く含まれており、かつトリメチルベンゼンまでのピークしか確認されなかった時は、ガソリンによる汚染と推定できる。また、ナフタレンやメチルナフタレンのピークが強い強度で検出された場合は、重油による汚染と推定される。灯油と軽油の識別は、軽油の方が若干高分子芳香族成分が多いことが利用できると考えられるが、決め手となる化合物等について現在検討中である。

文 献

- 1) 中山真治, 松原英隆: 油事故時の鉱物油および植物油の同定, 用水と排水, 32 (7) p12-p18, 1990
- 2) W. Emile Coleman, Jean W. Munch, Robert P. Streicher, H. Paul Ringhand, and Frederik C. Kopfler: The Identification and Measurement of Components in Gasoline, Kerosene, and No. 2 Fuel Oil that Partition Into the Aqueous Phase After Mixing, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 13, 171 - 178, 1984
- 3) Fritz Zurcher and Markus Thuer: Rapid Weathering Processes of Fuel Oil in Natural Waters: Analyses and Interpretations, Environmental Science & Technology, 12 (7), 838 - 845, 1978