

福岡市内で使用されている鉱物油の全成分 および水溶性成分の GC/MS による分析

中牟田啓子¹・松原英隆¹

Analysis for total and water soluble constituents of
mineral oils used Fukuoka City with GC/MS

Keiko NAKAMUTA and Hidetaka MATUBARA

要 旨

福岡市内の9社の鉱物油（ガソリン、灯油、軽油、重油）の全成分および水溶性成分を GC/MS で分析し、その特徴を比較した。全成分の分析結果は、各社の製品によってピーク強度は異なるものの、検出される化合物の種類は同じであった。これに対して、水溶性成分の分析結果（パージ・トラップ法）は、ほとんどの製品で同じ化合物が検出されたが、9社の内1社または2社の製品からは異なった種類の化合物が検出された。従って、地下水汚染事故時等水溶性成分の分析を行う場合は、近くでどの会社の鉱物油が使用されているかを事前に調査することが必要と思われる。

Key Words : 鉱物油 mineral oil, 地下水汚染 groundwater pollution, GC/MS gas chromatography-mass spectrometry, パージ・トラップ purge and trap method

1 はじめに

ロシア船籍のタンカー「ナホトカ」からの重油の流出事故をはじめ、鉱物油の環境中への流出事故は全国で多発しており、鉱物油中の成分の分析やその毒性の調査等鉱物油に関する種々の検討がなされている^{1,2)}。

鉱物油流出事故の際、河川水等地表水が汚染された場合は、鉱物油を直接採取し分析することが可能であり、鉱物油の全成分を GC/MS で分析し標準品と比較することにより鉱物油の種類を同定することができる。また、地下水が汚染された場合には、鉱物油中の脂肪属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から³⁾、鉱物油の全成分では比較できず水溶性成分を比較する必要がある。従って、環境中に流出した鉱物油の分析法として、高沸点成分（地表水汚染時の成分）についてはペンタン抽出 GC/MS 法で、低沸点成分（地下水汚染時の水溶性

成分）の分析を行うことにより鉱物油の種類を区別できることを既に報告した⁴⁾。しかし、本市で販売されている鉱物油は9種類あり、これらの全ての製品ではまるかどうかについては検討していなかった。従って、今回、これらの分析法を用いて鉱物油の種類を判断する場合、各社製品による成分の違いを考慮するべきかどうかを調べるために、福岡市内で販売されている9つの会社の鉱物油について検討を行った。

II 実験方法

1. 試料

1) 全成分分析用試料

鉱物油の標準品 100 μ l をペンタン 10ml に溶かしたものを全成分分析用試料とした。

2) 水溶性成分分析用試料

蒸留水 500ml に鉱物油 2ml 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。

2. 分析方法

1. 福岡市保健環境研究所 環境科学課

1) 全成分分析

(1) 分析装置

GC/MS: 島津製 GC-14A/GC/MS-QP2000

(2) 分析条件

使用カラム: SUPERLCO 製 SPB-1

(内径 0.32mm × 長さ 30m, 膜厚 0.25 μ m)

カラム温度: 40 $^{\circ}$ C (2min) - 10 $^{\circ}$ C/min - 280 $^{\circ}$ C (2min)

注入口温度: 150 $^{\circ}$ C

インターフェイス温度: 250 $^{\circ}$ C

2) 水溶性成分分析 (パージ・トラップ GC/MS 法)

試料水 20ml をパージ瓶に分取した後, 60 $^{\circ}$ C のオープン中で, 窒素ガス (50ml/min) を用い 10 分間パージし吸着管 (CARBOTRAP400) に成分を吸着させた。次に窒素ガス (50ml/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 (20ml/min) を流しながら, 350 $^{\circ}$ C で 2 分間熱脱離し, スプット比 (10:1) で GC/MS に導入し分析を行った。GC/MS 分析使用機器および条件は全成分分析と同じ。

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 11.5cm, 内径 4mm, ガラス製)

(充填剤 Carbotrap F, Carbotrap C,

Carbotrap B, Caoboxen-569)

III 結果と考察

1. 全成分分析

福岡市内で使用されている 9 社の鉱物油の全成分を分析した結果を図 2~5 に示す。ガソリン (図 2) は全社の製品でキシレン (No3) やトリメチルベンゼン (No6,8) 等の芳香族成分が多く検出されリテンションタイム 10 分以降にはほとんどピークは見られなかった。

灯油 (図 3) は, ガソリンと異なり, 炭素数 7~15 (C7~C15) までの直鎖型の脂肪属炭化水素化合物のピークがほぼ等間隔で検出され, さらに分岐型の脂肪族炭化水素化合物の小さいピークも多数検出された。直鎖型脂肪属炭化水素化合物のピーク強度は各社製品毎に異なるが, 炭素数 9~11 (C9~C11) が最も強く検出され, 炭素数 7 および 13~15 (C7, C13~15) の検出強度は小さいものも多く見られた。

軽油と重油は図 4, 5 に示すように, 非常に特徴が似ており, いずれも炭素数 8~24 (C8~C24) の直鎖型の脂肪属炭化水素化合物のピークがほぼ等間隔で検出され, 分岐型脂肪属炭化水素化合物の小さいピークも多数

検出された。直鎖型脂肪属炭化水素化合物のピーク強度は各社製品毎に異なるが, 軽油と重油は非常に似ており, 炭素数 14~17 (C14~C17) が非常に強く検出されるものも多く見られた。

以上の結果より, 検出された直鎖型脂肪属炭化水素化合物の炭素数を調べることにより, ガソリン, 灯油, 軽油または重油の区別は容易に行えるものと思われる。しかしながら, この方法では, 軽油と重油の区別は困難であることがわかった。また, 各社製品の識別については, 実際の環境中に鉱物油が流出した場合, 低沸点成分等の揮散等によりピークパターンが変化する可能性があるので困難であると考えられる⁹⁾。

2. 水溶性成分分析

福岡市内で使用されている 9 社のガソリンの水溶性成分の PT-GC/MS-TIC チャートを図 6 に示す。A~I の 9 社全てがベンゼン (No1), トルエン (No2), キシレン (No3,4), トリメチルベンゼンまたはエチルメチルベンゼン (No6,8,9) のピークを検出し, 11 分以降にはほとんどピークは検出されなかった。ピークの強度について比較してみるとベンゼンやキシレンも比較的強いピークとして検出するものが数社あったが, ほとんどの製品でトルエンのピークが非常に強く検出され, トリメチルベンゼン以降のピークは小さかった。また, F, I の 2 社は, 他社と異なり, ハイドロインデン (No10), メチルインデン (No13), ナフタレン (No15) を小さいピークではあったが検出した。

灯油の PT-GC/MS-TIC チャートを図 7 に示す。灯油はガソリンと異なり, ベンゼン (No1), トルエン (No2) に比べトリメチルベンゼンまたはエチルメチルベンゼン (No6-9) が強く検出され, 更に遅いリテンションタイムにジメチルエチルベンゼンまたはトリメチルエチルベンゼン (No11) やメチルナフタレン (No17,18) のピークが検出された。9 社の製品を比較すると, ほぼ同様のピーク組成であった。ただ, B 社のみは重油に特徴的なナフタレン (No15) やメチルナフタレン (No19,20) が小さいピークであったが検出された。しかし, 同社の軽油から同様のピークが検出されなかったことからコンタミの可能性も考えられる。

軽油の水溶性成分の PT-GC/MS-TIC チャートを図 8 に示す。軽油は灯油に比べ遅いリテンションタイムのピークがやや大きい傾向にあるものの, ほとんど同じ化合物のピークを示した。9 社の製品を比較すると, ほとんど同じ特徴を示したが, D 社のみからナフタレン (No15) やメチルナフタレン (No19,20) が小さいピークで検出されたが, これについてもコンタミの可能性が考えられる。

最後に重油の水溶性成分の PT-GC/MS-TIC チャートを図 9 に示す。重油は, 10 分以降にナフタレン (No15)

やメチルナフタレン(No19, 20)のピークを検出し, 更に遅いリテンションタイムにジメチルナフタレン (No21)のピークも検出し, 灯油や軽油と異なった特徴を示した。9つのメーカーを比較すると, ほとんど同じ特徴を示したが, A社のみがナフタレンやメチルナフタレンを検出せず, 軽油と全く同じ特徴を示し他のものと異なっていた。これについては更に検討する必要があると思われる。

以上より, 鉱物油の水溶性成分について各社製品毎に比較した結果, ほとんどの製品は同じような特徴を示したことから, 水溶性成分を比較することにより, ガソリン, 灯油または軽油, 重油の区別は容易にできることが分かった。しかし, 9社の製品のうち1または2社は異なる特徴をもつことから, 地下水汚染等水溶性成分の分析を要する事故が生じた場合には, 周辺でどの会社の鉱物油が使用されているかを事前に調査する必要があると思われる。

IV まとめ

1. 鉱物油の全成分分析の結果, 直鎖型脂肪族炭化水素化合物の炭素数を調べることにより, ガソリン, 灯油, 軽油または重油の区別は容易に行えることが分かった。しかし, 各社の製品の識別については, 実際の環境中に鉱物油が流出した場合, 低沸点成分等の揮散が考えられるのでこの方法では困難な場合もある。

2. 鉱物油の水溶性成分分析の結果, ほとんどの製品は同じような特徴を示したことから, ガソリン, 灯油または軽油, 重油の区別は容易にできることが分かった。しかし, 1または2社は異なる特徴をもつことから, 地下水汚染時等水溶性成分の分析を要する事故が生じた場合には, 周辺でどの会社の鉱物油が使用されているかを事前に調査する必要があると思われる。

文 献

- 1) 川田邦明, 他: 新潟県内の海岸に漂着した重油中の有機化合物II, 有機化合物の組成と変化, 環境化学, 7, 831 ~ 840, 1997
- 2) 剣持堅志, 他: 油汚染時における化学成分のスクリーニング分析, 環境化学, 7, 561 ~ 576, 1997
- 3) 早川和一, 他: ナホトカ号流出重油及び汚染環境試料中の芳香族炭化水素と毒性, 環境化学, 7, 545 ~ 552, 1997
- 4) W.Emile Coleman, Jean W. Munch, Robert P. Streiber, 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

5) 山中栄美, 松原英隆: 鉱物油の成分及びその水溶性成分のGC/MSによる分析, 福岡市衛生試験所報, 21, 87 ~ 92, 1996

6) 永田義夫, 他: 火災, 41, 44 ~ 51, 1994

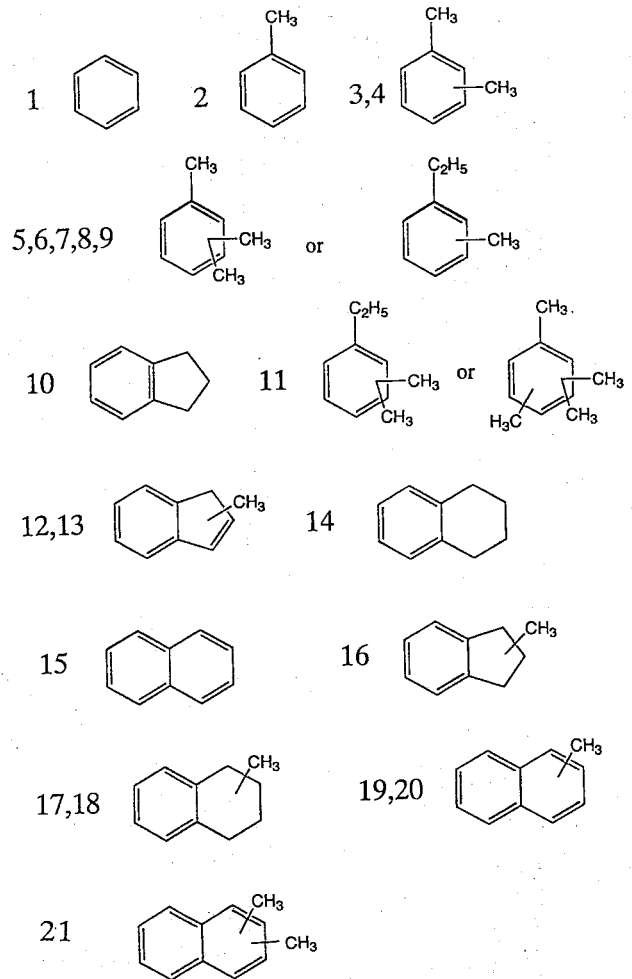


図1 GC/MS分析で検出されたピークの同定または推定構造式

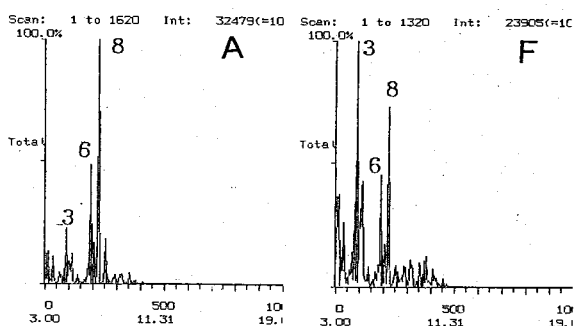


図2 ガソリン (全成分)
のGC/MS-TIC

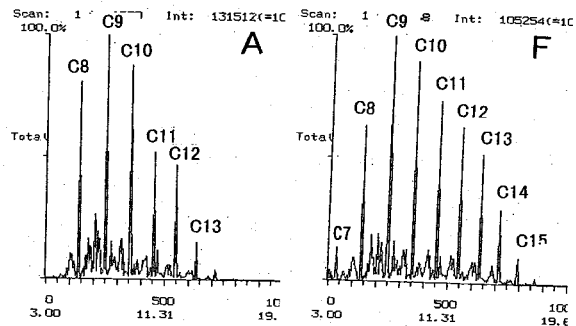


図3 灯油 (全成分)
のGC/MS-TIC

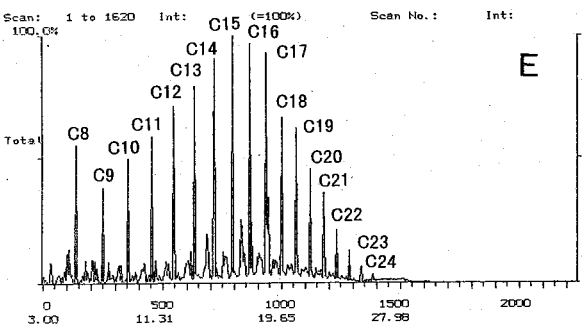
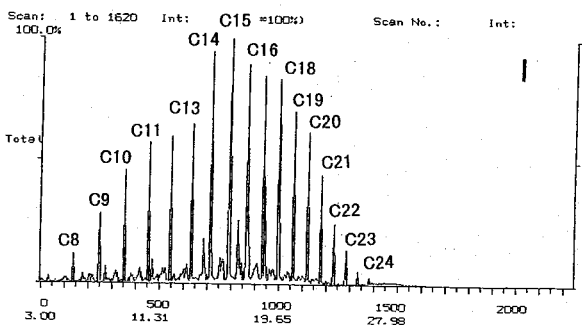
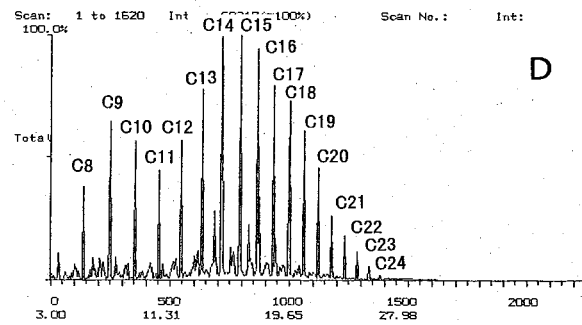
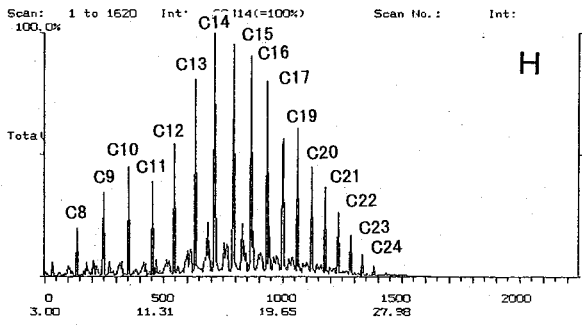
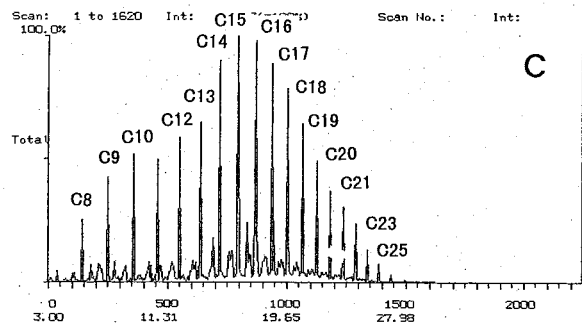
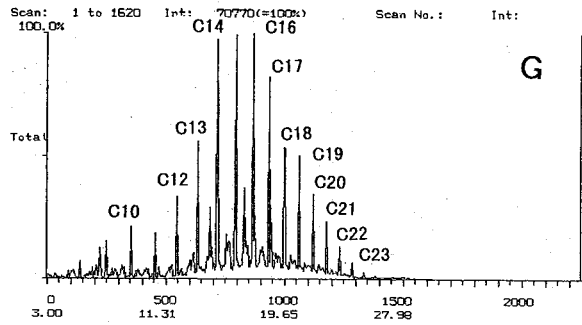
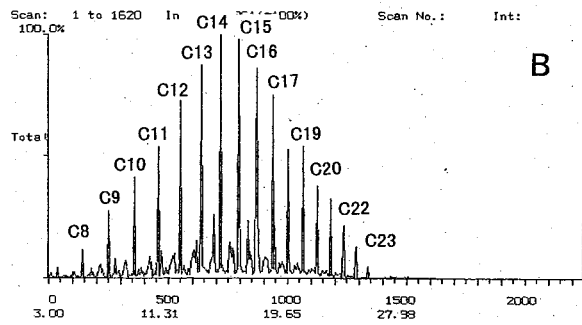
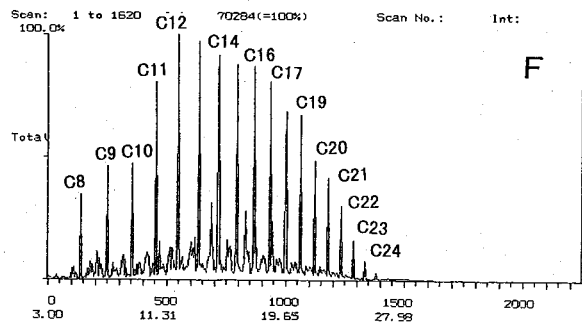
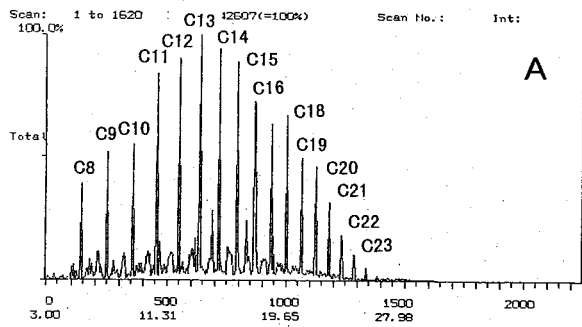


図4 軽油(全成分)のGC/MS-TIC

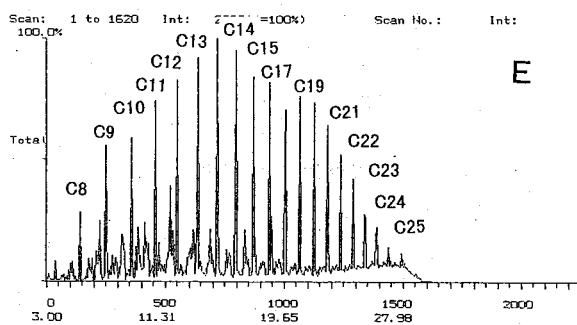
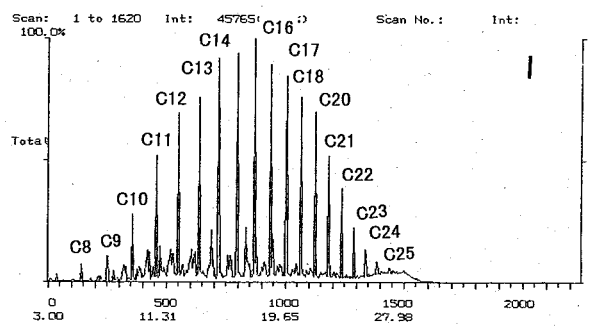
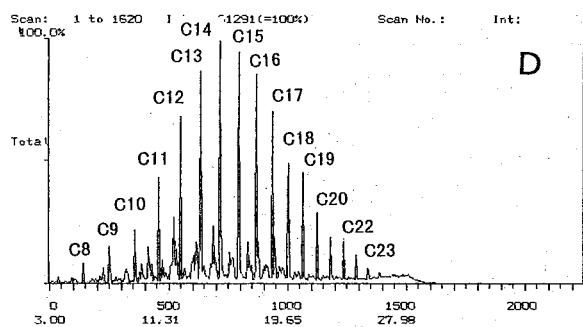
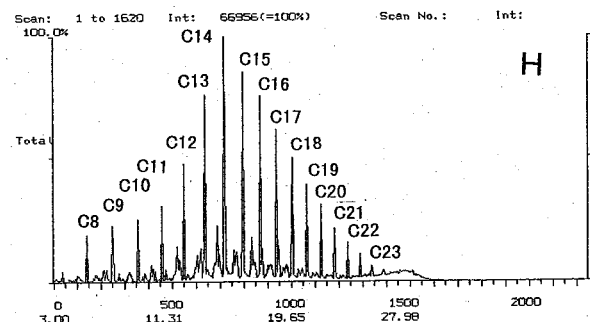
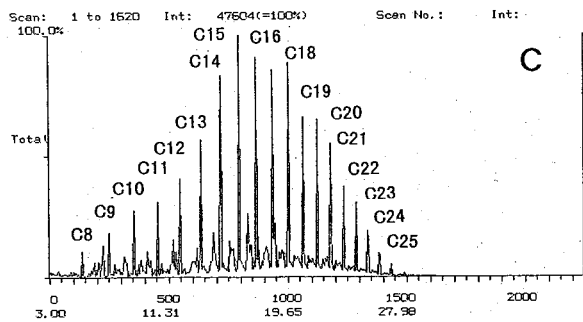
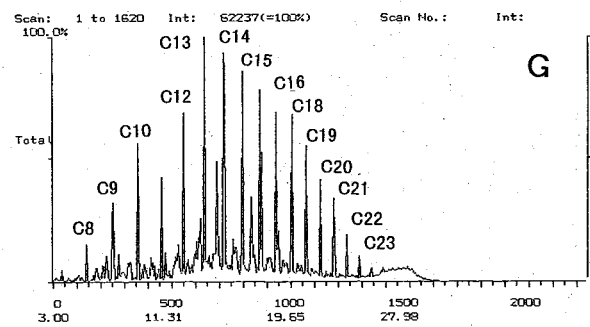
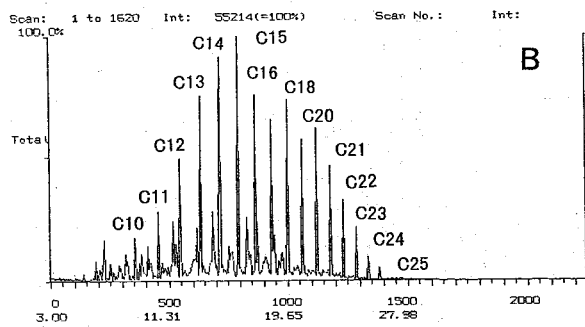
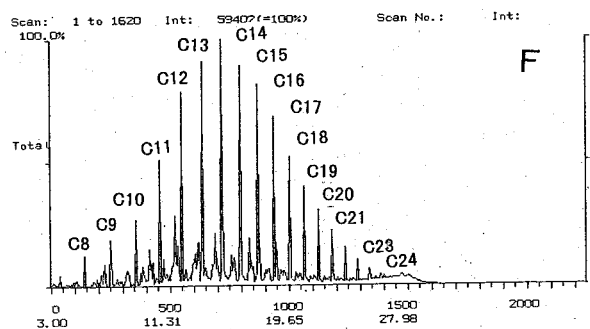
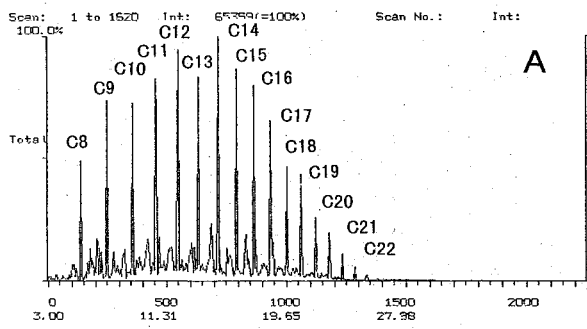


図5 A重油(全成分)のGC/MS-TIC

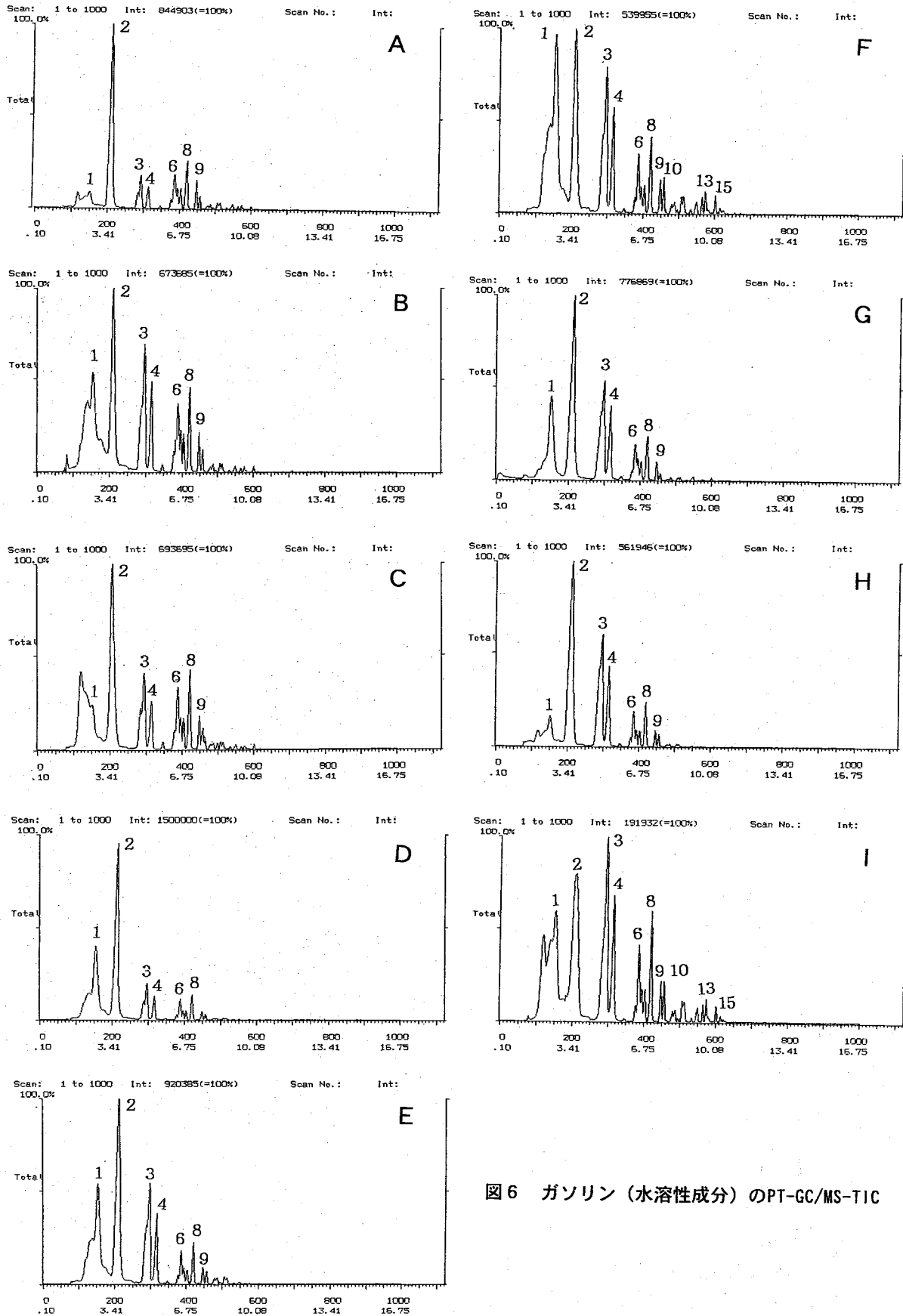


図6 ガソリン(水溶性成分)のPT-GC/MS-TIC

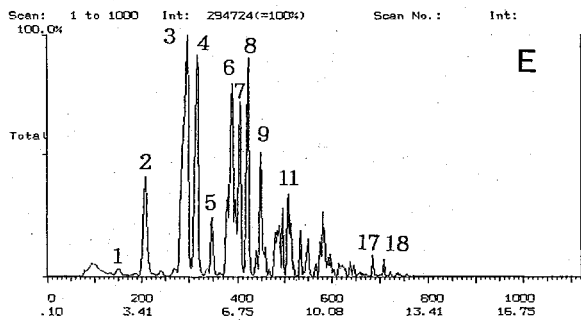
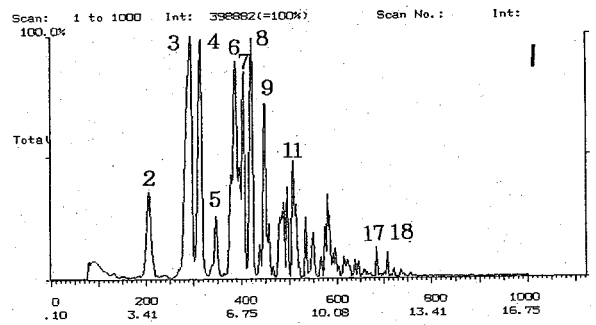
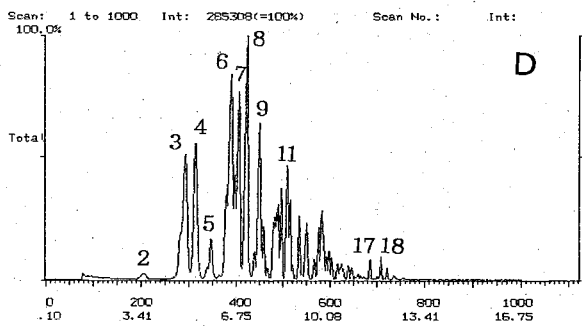
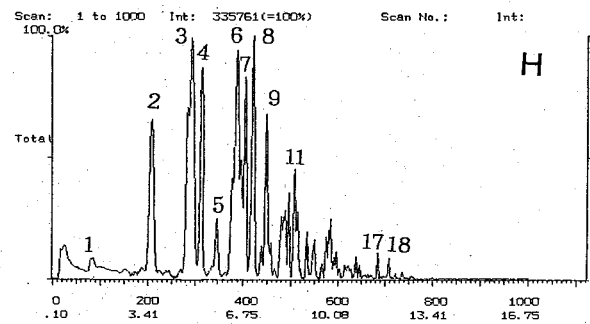
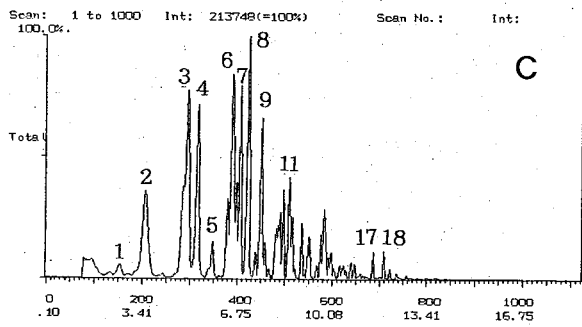
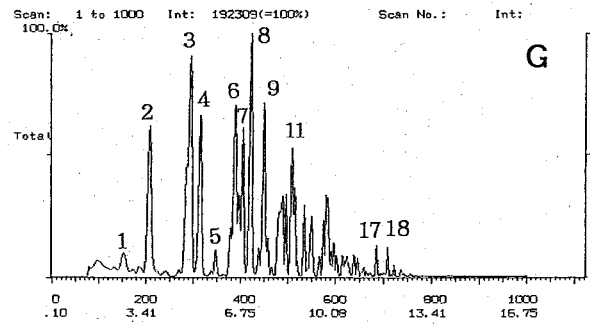
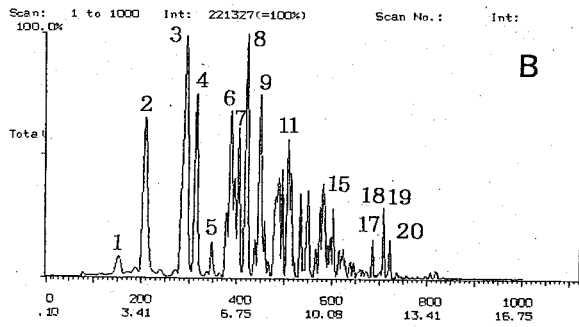
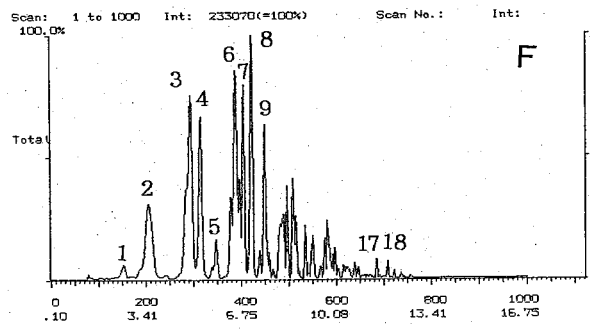
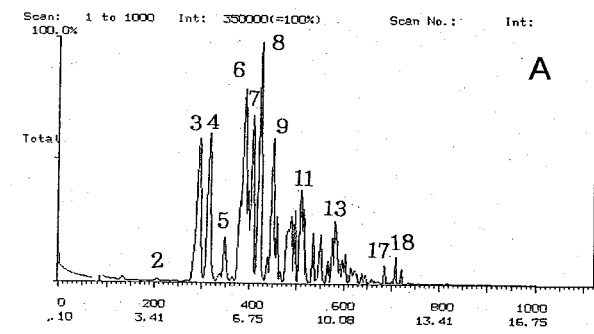


図7 灯油(水溶性成分)のPT-GC/MS-TIC

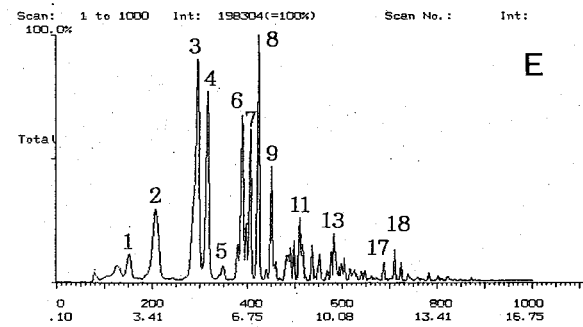
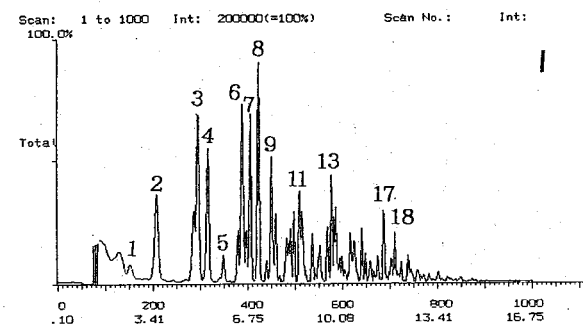
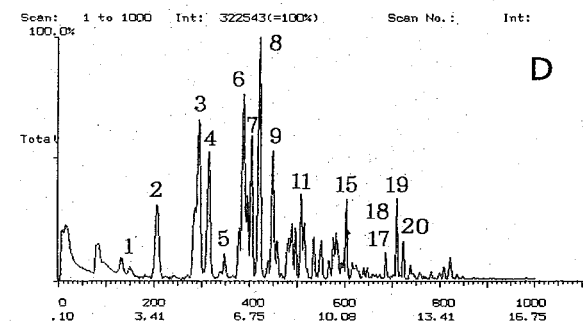
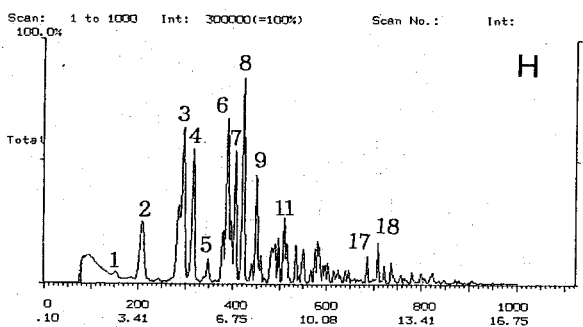
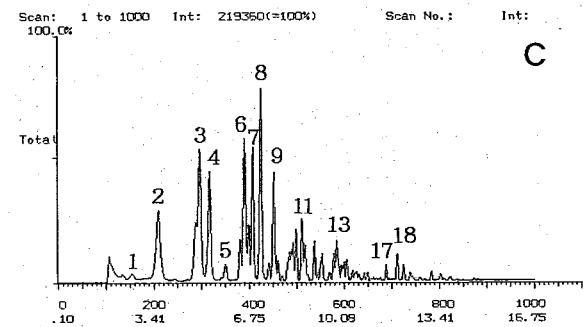
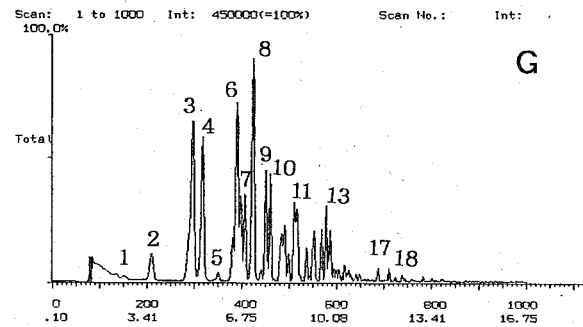
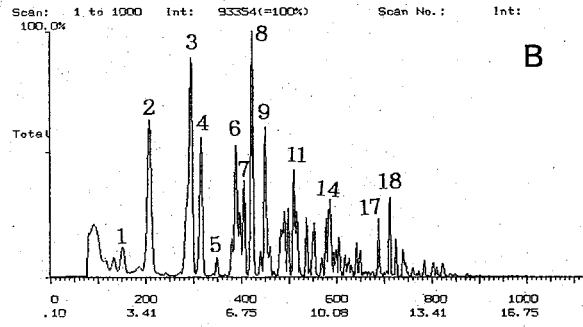
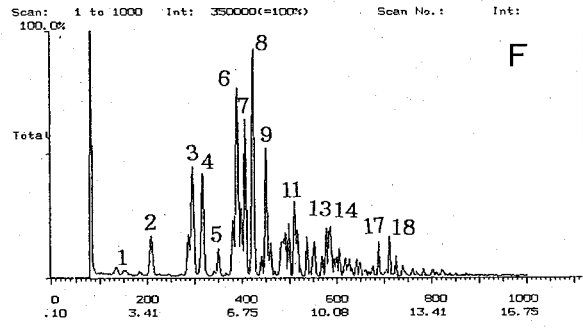
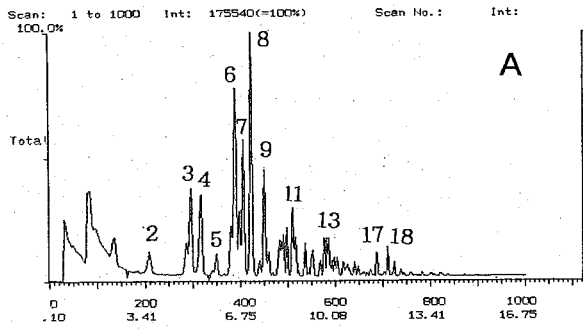


図8 軽油(水溶性成分)のPT-GC/MS-TIC

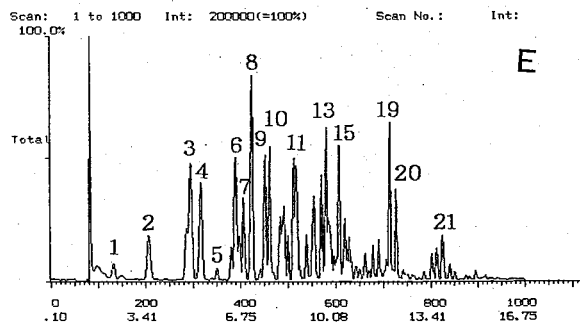
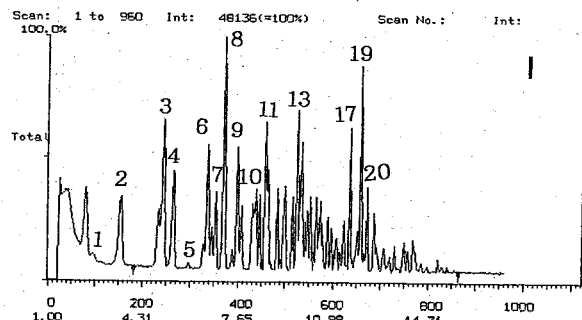
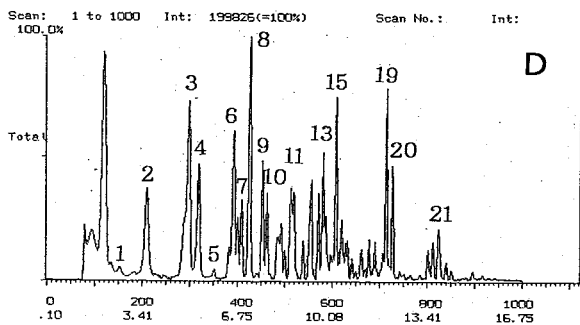
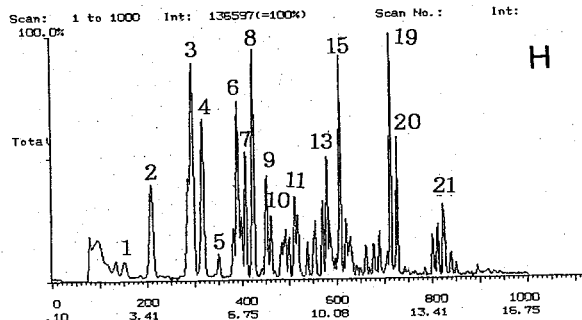
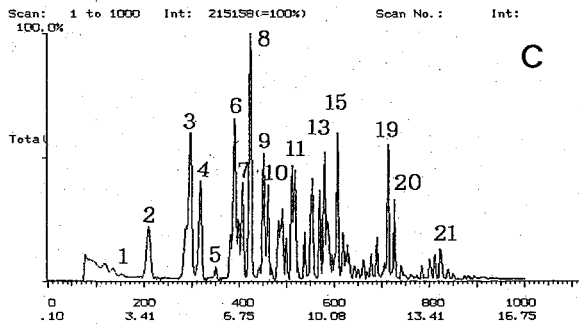
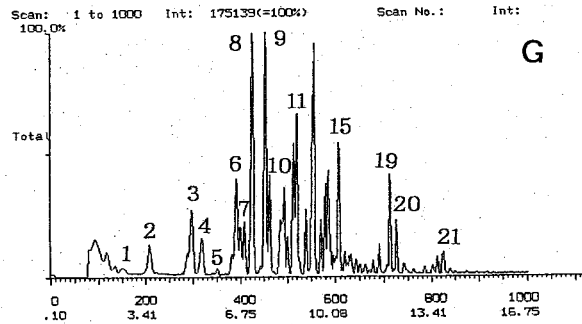
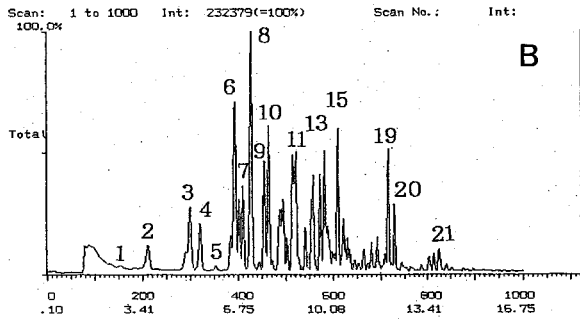
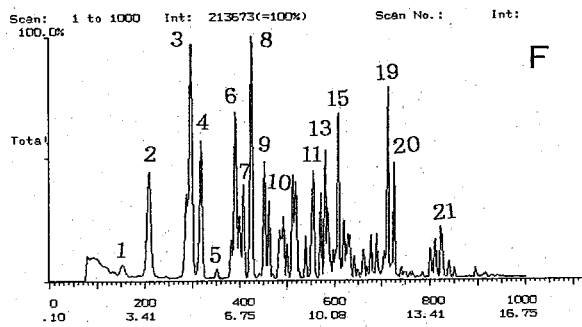
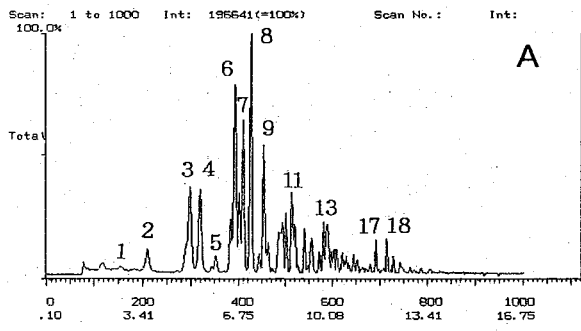


図9 A重油(水溶性成分)のPT-GC/MS-TIC