

河川等への鉱物油流出事故の原因究明における GC/MS を用いたガソリン分析法

環境科学課 水質担当

1 はじめに

福岡市保健環境研究所では、河川等に鉱物油が流出した際、原因究明の一助として GC/MS を用いて油種を判別している^{1, 2)}。鉱物油流出事故において、ガソリンや灯油は引火しやすく危険であるため、迅速な対処が求められる。特にガソリンはその揮散性が高いことから時間経過とともに判別が難しくなることが推察される。そこで、本研究ではガソリンに着目し、ガソリン分析法の精度向上のため、ガソリン標準品の成分比較を行うとともに環境中においてガソリンの判別がいつまで可能かについて成分の揮散性の検討を行ったので報告する。

2 方法

2.1 試薬等

ガソリンの標準品は、13 社のレギュラーガソリンを用いた。n - ペンタンはあらかじめ夾雑物質の少ないことを確認した関東化学（株）製（鹿特級）を用いた。

2.2 検討方法

2.2.1 ガソリン標準品の成分比較

13 社のガソリンについて、既報^{1, 2)}に従い標準品 10 μ L を 10 mL のペンタンで希釈したものを GC/MS で測定した。GC/MS 測定条件を表 1 に示す。成分比較は、トータルイオンクロマトグラム（以下、「TIC」とする。）及び、既報^{1~4)}で検出事例のある直鎖型脂肪族炭化水素に由来する $m/z=71, 85$ 、芳香族炭化水素に由来する $m/z=92, 106, 120, 128, 142$ 、硫黄化合物に由来する $m/z=184, 198, 212$ のマスキロマトグラム（以下、「MC」とする。）を解析することにより行った。

2.2.2 ガソリン成分の揮散性の検討

揮散性の検討は、実際の鉱物油流出事故を想定し、屋外で実施した。100 mL ビーカーに河川水 100 mL を分取しガソリン 200 μ L 添加したものを 12 月下旬の屋外（気温は 3~12°C で風や日照の影響を受けにくい場所）で 0, 1, 2, 3, 7 日間静置後、100 mL 分液ロートに移しペン

表 1 GC/MS 測定条件

装置	GC : Agilent 製 7890B, MS : Agilent 製 7000D
カラム	Agilent 製 DB-5MS (内径 0.25 mm × 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μ m)
カラム温度	40°C (2 min) - 8°C/min - 310°C (5 min)
注入口温度	250°C
試料導入方法	スプリットレス (1 min)
試料注入量	1.0 μ L
キャリアーガス流量	1.2 mL/min (ヘリウム)
MS モード	scan (33-600)

タン 10 mL で 5 分間振とう抽出する操作を 2 回繰り返し、合わせた抽出液を GC/MS で測定した。また、ブランク試料として、ガソリンを添加せずに 0 日静置した河川水 100 mL を同様に抽出し、測定した。GC/MS 測定条件は表 1 に示す。

3 結果及び考察

3.1 ガソリン標準品の成分比較

13 社のうち代表的な TIC を図 1 に示す。13 社のガソリンはいずれも同様の特徴的なピークパターンを示し、キシレン、トリメチルベンゼンが主なピークとして検出された。その中で、ピークパターンは、キシレンよりもトリメチルベンゼンが大きい 11 社（図 1：パターン A）とキシレンとトリメチルベンゼンが同程度の 2 社（図 1：パターン B）に分かれた。また、比較的高沸点の化合物であるナフタレン、メチルナフタレンのピークが検出された。

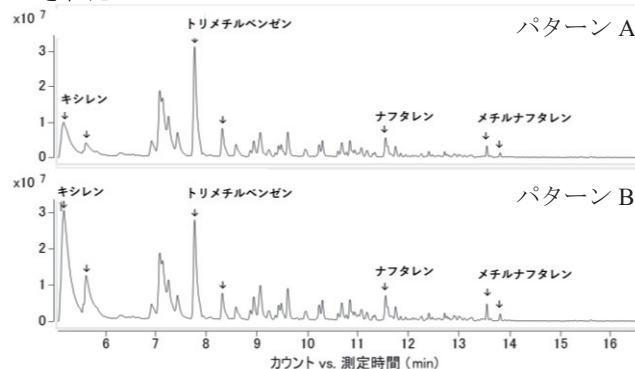


図 1 ガソリン標準品の TIC

MC について解析した。ガソリンの主成分であるキシレンを含む $m/z = 106$ の MC を図 2 に、トリメチルベンゼンを含む $m/z = 120$ の MC を図 3 に示す。 $m/z = 106$ では、キシレンのピークと 7~8 分に検出されるトリメチルベンゼンを含むピーク群のピーク高さの比較から、ピークパターンは TIC と同じく 11 社 (図 2: パターン A) と 2 社 (図 2: パターン B) に分かれた。 $m/z = 120$ では、13 社全てのガソリンで同様のピークパターンを示した。

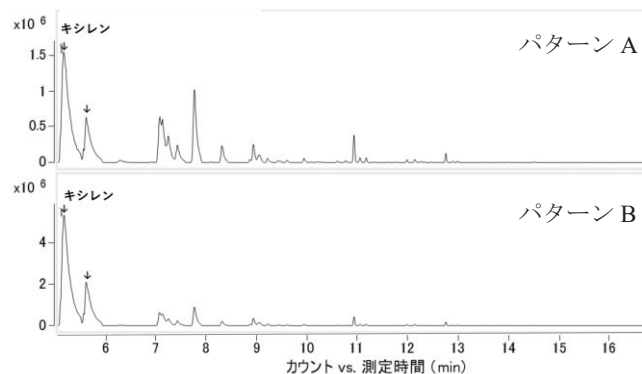


図 2 $m/z = 106$ の MC

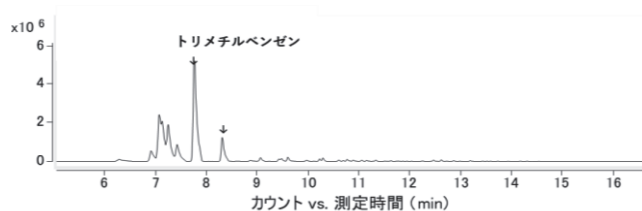


図 3 $m/z = 120$ の MC

また、ガソリン成分中で比較的高沸点の化合物であるナフタレンを含む $m/z = 128$ 、メチルナフタレンを含む $m/z = 142$ の MC を図 4 に示す。13 社全てのガソリンで同様の明確なピークパターンを示した。

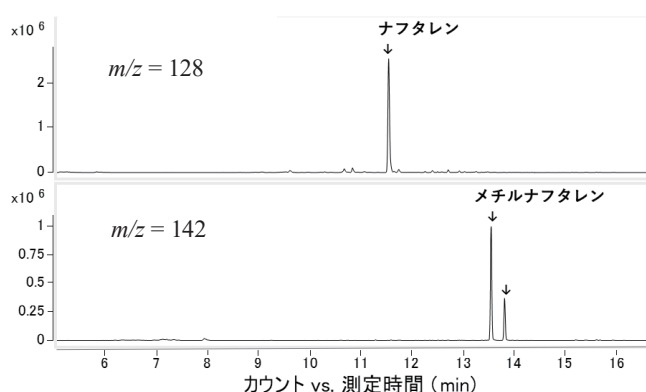


図 4 $m/z = 128$, $m/z = 142$ の MC

なお、その他の MC ($m/z = 71, 85, 92, 184, 198, 212$) について解析を行ったが、13 社に共通する特徴的なピークパターンは認められなかった。

以上の結果より、鉱物油流出事故のガソリンの判別においては、ガソリン標準品と事故試料の TIC や主成分であるキシレンを含む $m/z = 106$ 、トリメチルベンゼンを含む $m/z = 120$ のピークパターンを比較することに加え、比較的高沸点で揮散しにくいナフタレンを含む $m/z = 128$ 、メチルナフタレンを含む $m/z = 142$ のピークパターンにも注目し、比較することで判別の精度が上がると考えられる。

3.2 ガソリン成分の揮散性の検討

パターン A に属するガソリン標準品を使用した。0, 1, 2, 3, 7 日間静置後の TIC を図 5 に示す。1 日後にはガソリン成分が著しく減少していた。特徴的なピークパターンは 2 日後まで保持されていたが、3 日後にはピークパターンが確認できないほど減少していた。

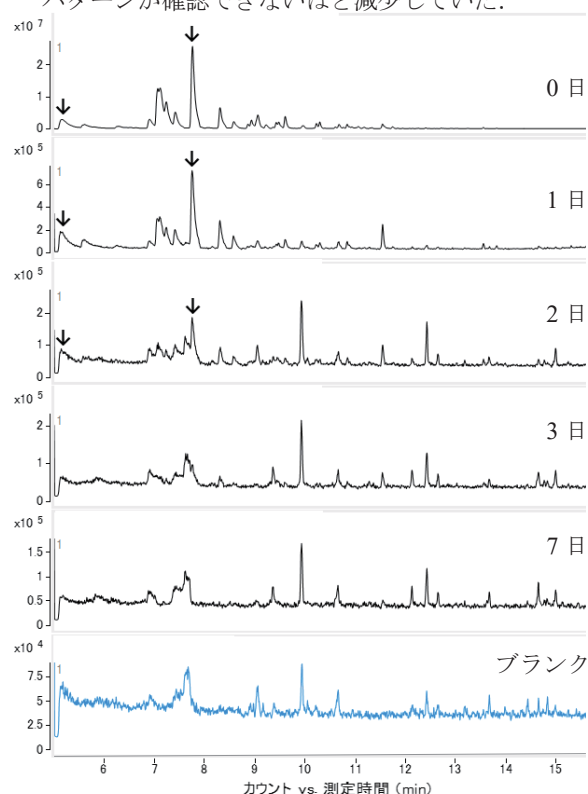


図 5 0, 1, 2, 3, 7 日間静置後 TIC

キシレンを含む $m/z = 106$ 、トリメチルベンゼンを含む $m/z = 120$ 、ナフタレンを含む $m/z = 128$ 、メチルナフタレンを含む $m/z = 142$ の 0, 3, 7 日静置後の MC を図 6~9 に示す。いずれにおいても減少はするが、3 日後まではピークパターンが保持されていた。

以上の結果より、ガソリン成分の判別は、今回行った条件において、TIC では 2 日後まで可能であり、ガソリン中の成分であるキシレンを含む $m/z = 106$ 、トリメチルベンゼンを含む $m/z = 120$ 、ナフタレンを含む $m/z = 128$ 、メチルナフタレンを含む $m/z = 142$ 、それぞれの MC では

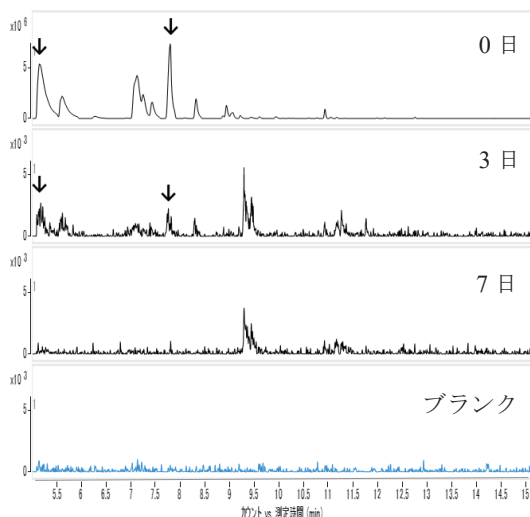


図 6 0, 3, 7 日間静置後 $m/z = 106$ の MC

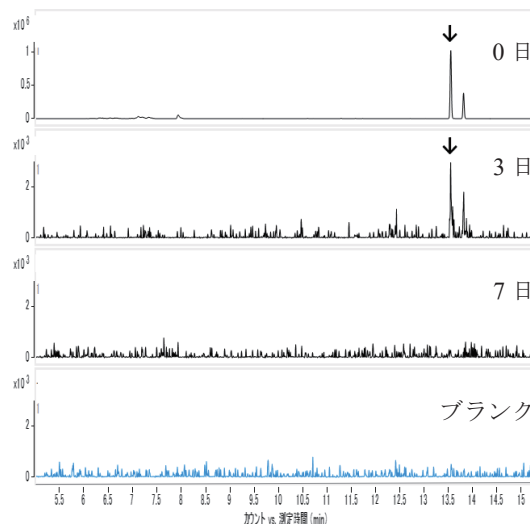


図 9 0, 3, 7 日間静置後 $m/z = 142$ の MC

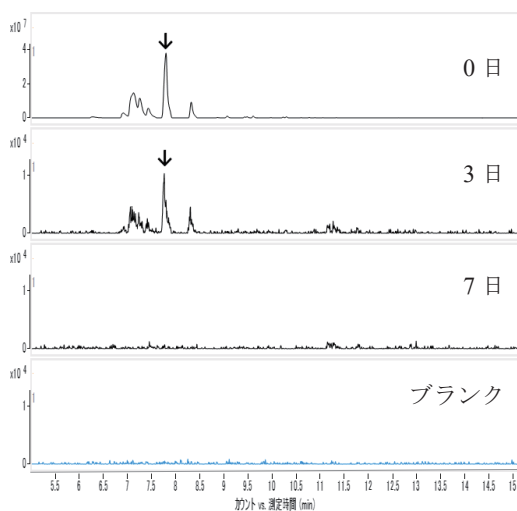


図 7 0, 3, 7 日間静置後 $m/z = 120$ の MC

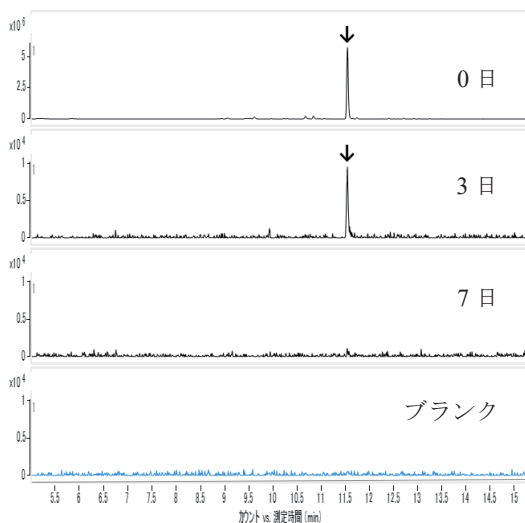


図 8 0, 3, 7 日間静置後 $m/z = 128$ の MC

3 日後まで可能であった。しかし、ガソリン流出量等の条件が変われば、その日数も変動すると考えられる。また、今回は冬季の検討であり、気温の高い夏季においては成分消失までの時間がより短くなる可能性があるため、更なる検討が必要であると考ええる。

4 まとめ

13 社のガソリンを比較した結果、いずれのガソリンからもキシレンやトリメチルベンゼンが主なピークとして、また比較的高沸点のナフタレンやメチルナフタレンが検出され、同様の特徴的なピークパターンが得られた。従って、TIC や主成分であるキシレンを含む $m/z = 106$ 、トリメチルベンゼンを含む $m/z = 120$ のピークパターンに加え、比較的高沸点で揮散しにくいナフタレンを含む $m/z = 128$ 、メチルナフタレンを含む $m/z = 142$ のピークパターンも比較することで、ガソリン判別の精度が上がると考えられた。

また、ガソリン成分の揮散性の検討においては、今回行った条件では添加から 3 日後までガソリンの判別が可能であった。

今後、ガソリン判別の更なる精度向上のために、気温等の異なる条件下での検討が必要であると考ええる。

文献

- 1) 中牟田啓子，他：福岡市内を流通している A 重油と軽油の識別方法，福岡市保健環境研究所報，28，97～100，2003
- 2) 東郷孝俊，他：鉍物油の GC/MS による油種識別方法の検討，福岡市保健環境研究所報，34，47～52，2009

3) 中牟田啓子，他：福岡市内で使用されている鉍物油の全成分および水溶性成分の GC/MS による分析，福岡市保健環境研究所報，23，135～144，1998

4) 中牟田啓子，他：鉍物油による環境汚染時の原因究明調査法の検討，環境科学，11，815～826，2001