

焼損物に含まれる鉱物油の GC/MS 分析に係る検討

福島かおる¹・中牟田啓子²・廣中博見²・松原英隆³

Analysis of Mineral Oils in Burnt Residue with GC/MS

Kaoru FUKUSHIMA, Keiko NAKAMUTA, Hiromi HIRONAKA
and Hidetaka MATSUBARA

Summary

GC-MS pattern analysis of mineral oils in burnt residues was developed for fire cause investigation. In the chart of mass chromatograph for both normal paraffin and aromatic hydrocarbons which are shown as the continuation peaks shift to higher boiling point are a after a fire. No effect were shown with plastic products like PET, PP and PS on this analysis.

Key Words: 焼損物 burnt residue, 鉱物油 mineral oil, ガスクロマトグラフィー - マススペクトロメトリー GC/MS, プラスティック製品 plastic products

はじめに

平成 12 年 3 月、当研究所へ消防局から火災原因調査への協力依頼があった。火災の中でも、特に放火の疑いのあるものについて、その原因調査に科学的根拠を求めるものであった。ちなみに本市における出火原因の 1 位は放火（疑いも含む）であり、出火原因の 3 分の 1 以上を占めている¹⁾。しかし、放火については放火犯の検挙率がきわめて低いことから、出火原因を供述に求めることが出来るのはまれで、火災現場から全てを拾い上げていくことになる。そこでその現場で採取された焼損物から、わずかに残った灯油などの鉱物油を当所で鑑定してほしいという内容であった。

油分の鑑定方法としては、GC 分析や低沸点鉱物油検知管分析が「火災原因調査要領」に紹介されている²⁾。著者らは、消防局からの要望に応えるため、GC では検出できない低濃度の分析が可能な GC/MS を用い、流出した鉱物油の分析方法³⁾を参考に鑑定依頼を受けること

にした（図 1）。

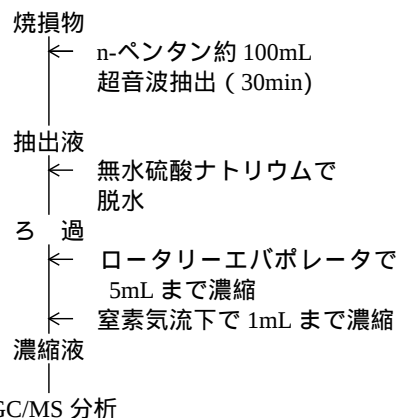


図 1 焼損物に含まれる油分の分析方法

しかし、環境中に流出した鉱物油と焼損物に含まれる鉱物油では受けた影響が異なることから、様々な条件下で燃焼された鉱物油の分析データをあらかじめ把握しておかなければならない。

そこで今回は 2 つの検討を行った。

まず第 1 に燃焼・蒸発による鉱物油の変化についてである。低沸点成分の燃焼・揮発により GC ピークパターンが全体的に高沸点側にシフトする事は報告されている^{4) 5)}。そこで、GC/MS での分析について同様の検討を行った。

1. 福岡市保健環境研究所環境科学部門
(現所属：博多区保健福祉センター衛生課)
2. 福岡市保健環境研究所環境科学部門
3. (株)新日本環境計測

第2に、プラスチック類の影響について検討した。石油製品の一つであるプラスチック類は日常生活に欠かせないものになっており、火災現場も例外ではない。そこで、身の回りのプラスチック類が焼損物に含まれる場合、分析に与える影響を調べた。

以上の検討結果について報告する。

実験方法

1. 燃焼・蒸発による鉱物油の変化

1) 燃焼による鉱物油の変化

燃焼する素材は、焼損物として持ち込まれる頻度の高い木片（床材）・繊維類・畳とした。これらを30cm×30cm程度の大きさに切り、各鉱物油（ガソリン・灯油・軽油・重油）数百mLを染み込ませた。燃焼の度合いによる変化を調べるために、短時間燃焼後消火したもの、しばらく燃焼させた後消火したもの（表1）を各素材・鉱物油ごとに準備し、サンプルとした。以降は常法（図1）に従い分析した。

表1 鉱物油別の燃焼時間（min）

ガソリン	灯油	軽油	重油
1	2.5	5	4
8	11	12	13

2) 蒸発による鉱物油の変化

ガソリン・灯油・軽油 2mL をそれぞれ 100mL のトールピーカーに入れ、200 のホットプレートで加熱した。加熱時間の違いによる変化を見るため蒸発の状態を見ながら2つつつホットプレートから外し放冷した。濃縮液は n-ペンタンで希釈後常法に従い分析した。灯油・軽油については 270 度でも同様に検討した。

2. プラスチック類の影響

身の回りのプラスチック類として、PET ボトル（ポリエチレンテレフタレート、以下「PET」）、発泡スチロール（ポリスチレン、以下「PS」）、梱包用 PP バンド（ポリプロピレン、以下「PP」）以上3種を実験に用いた。

1) プラスチックそのものの影響

サンプルは、上記3種のプラスチック類を1～2gに切り分けたものと、同様に切り分けたものを燃焼させたものとし、常法に従い分析した。

2) ござにプラスチックと灯油を添加した場合

ござ約 10g（6cm×30cm）でプラスチック類 0.5g を巻き込み（PS は巻いたござの周りに置いた）磁性皿に置いた。灯油 2mL をござに染み込ませた後バーナーの炎を直接当て燃焼させ、それぞれサンプルを2

つつ、常法に従い分析した。

3) 直接炎を当てず加熱した場合

磁性皿に、灯油 2mL と PS 0.5g、灯油 2mL と PS 0.5g ござ 10g を入れ、三脚台に乗せバーナーで加熱した。加熱時間の違いによる変化を見るため、加熱時間を3分、10分、30分と3段階とし、加熱後磁性皿に残ったものをサンプルとし、常法に従い分析した。

3. 装置

分析にはサーモクエスト(株)のフィニガンマツト GCQ を使用した。

4. 測定方法

使用カラム：ヒューレット・パッカード社製 Ultra 1
（0.2mm×25m，膜厚 0.33 μm）

カラム温度：40（2min）- 10 /min - 320（2min）

注入口温度：300

インターフェイス温度：275

イオン源温度：200

キャリアガス：He（40cm/sec）

イオン化法：EI 法

注入方法：1 分間スプリットレス

スキャンモード：Full Scan

注 入 量：1 μL

実験結果及び考察

1. 燃焼・蒸発による鉱物油の変化

1) 燃焼による鉱物油の変化

図2は左から、希釈した軽油、木片（床材）に軽油を添加し短時間（5min）燃焼したサンプル、木片（床材）に軽油を添加し長時間（12min）燃焼したサンプルの分析結果（チャート）である。

各チャートの1段目（TIC）は、試料の成分のピークパターンを見るためのものである。2、3段目は試料中の直鎖型炭化水素成分（m/z 71, 85）の、4、5段目は試料中の芳香族炭化水素成分（m/z 92, 106）のピークパターンを見るための MC である。

図2の左、希釈した軽油のチャートには、脂肪族炭化水素のピークが連続して見られる。このピークパターンは鉱物油特有のものである。

図2の3つのチャートから、鉱物油特有のピークパターンが燃焼及び燃焼熱の影響を受け高沸点側にシフトしていくのがわかる。直鎖型炭化水素のフラグメントイオンの MC（m/z 71, 85）と芳香族炭化水素のフラグメントイオンの MC（m/z 92, 106）にも同様の

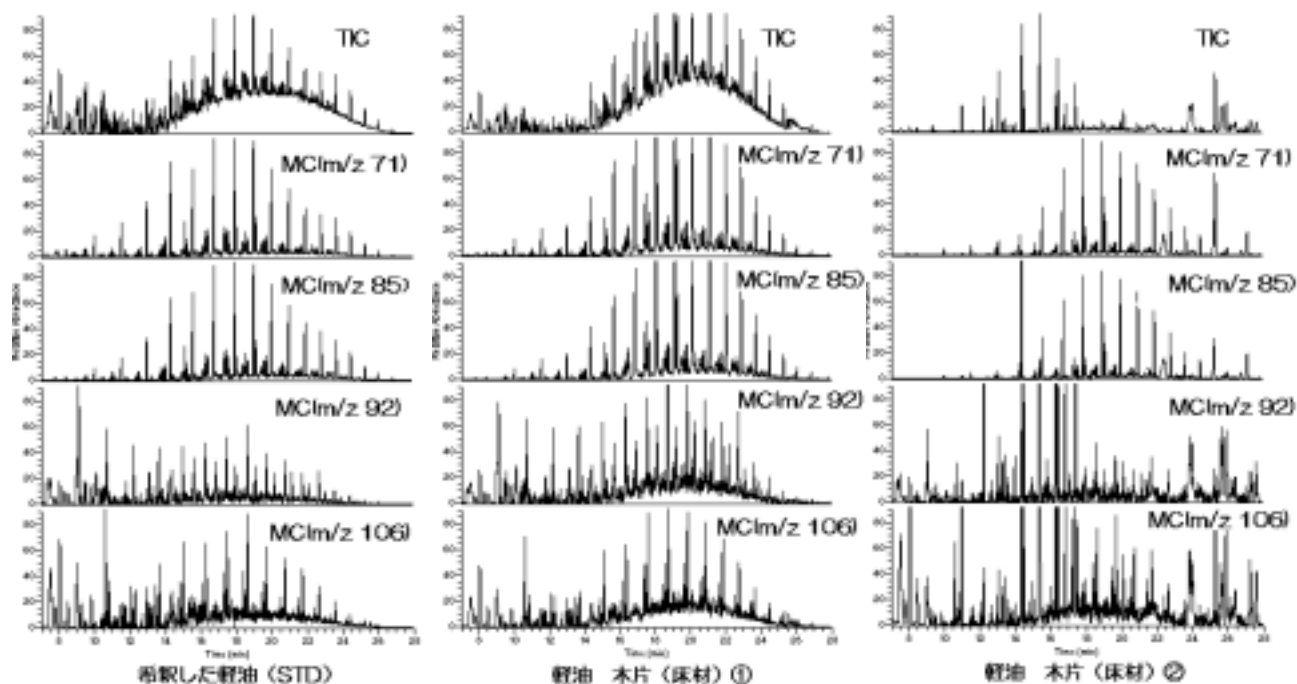


図2 燃焼による軽油の変化

傾向が確認された。この傾向はガソリン，灯油，重油にも確認された。

また，サンプルのチャートは，TICとMCでピークパターンの出現時間帯がずれているように見える。しかしTICに見られるピークパターン（10～18min）は妨害ピークで，これはMC（m/z 71,85）には見られない。実際に持ち込まれるサンプルは，このようにTICには妨害ピークしか見られないものが多く，このことからMCでピークパターンを確認することが重要であるといえる。

2) 蒸発による鉱物油の変化

各温度での加熱時間と残量を表2に，270で加熱した灯油の経時変化を図3に示す。

加熱時間が長くなるにつれ，ピークパターンがより高沸点側にシフトする事がわかった。また，加熱温度が高くなるとより高沸点側までシフトする事もわかった（表3）。

ガソリンの場合，灯油より短時間・低温でピークパターンが高沸点側までシフトしたが，これは直鎖型炭化水素のMC（m/z 71,85）のみに見られた。芳香族炭化水素のMC（m/z 92,106）に見られるピークパターンはMC（m/z 71,85）と較べると低沸点側に現れ，加熱時間が長くなるにつれMC（m/z 92,106）に見られるピークパターンは高沸点側にシフトしていく途中で確認できなくなった（図4）。低沸点成分の多いガソリンは，他の鉱物油と較べ火災の影響を受けやすく焼損物に残りにくいいため，この分析法では確認

しにくいといえる。

表2 各温度での加熱時間と残量

	200		270	
	加熱時間 (min)	残量 (mL) 1 2	加熱時間 (min)	残量 (mL) 1 2
ガソリン	5	0.5 0.5		
	10	0.3 0.2		
	17	- -		
	25	- -		
	40	- -		
	60	- -		
灯油	17	1.4 1.8	10	1.5 1.2
	25	0.1 0.2	60	- -
	35	- -	180	- -
	50	- -		
	90	- -		
軽油	17	1.7 1.8	15	1.2 1.2
	35	1.4 1.5	90	- -
	90	0.9 0.9	360	- -
	150	0.5 0.6		
	360	0.2 0.2		

表3 各鉱物油のピークパターン出現時間帯

	STD	蒸発 (200)	蒸発 (270)
ガソリン	6～15m in	21～28m in	
灯油	7～19m in	15～24m in	19～28m in
軽油	8～27m in	17～28m in	18～29m in

灯油と軽油については，芳香族炭化水素のMC（m/z 92,106）からピークパターンがなくなることはなかった。また，軽油のピークパターンは，灯油と較べ幅がかなり広い事（図2）から両者を区別することは難しいと考えられる。

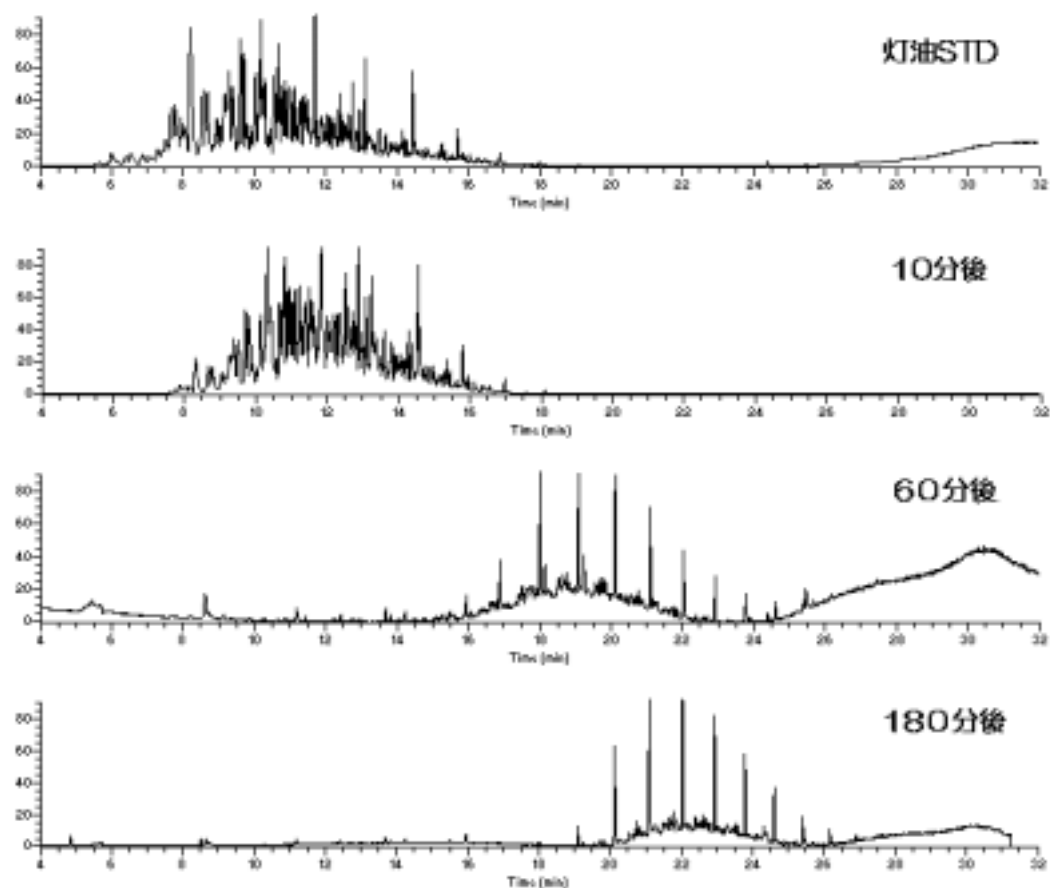


図3 270 で加熱した灯油の経時変化 (TIC)

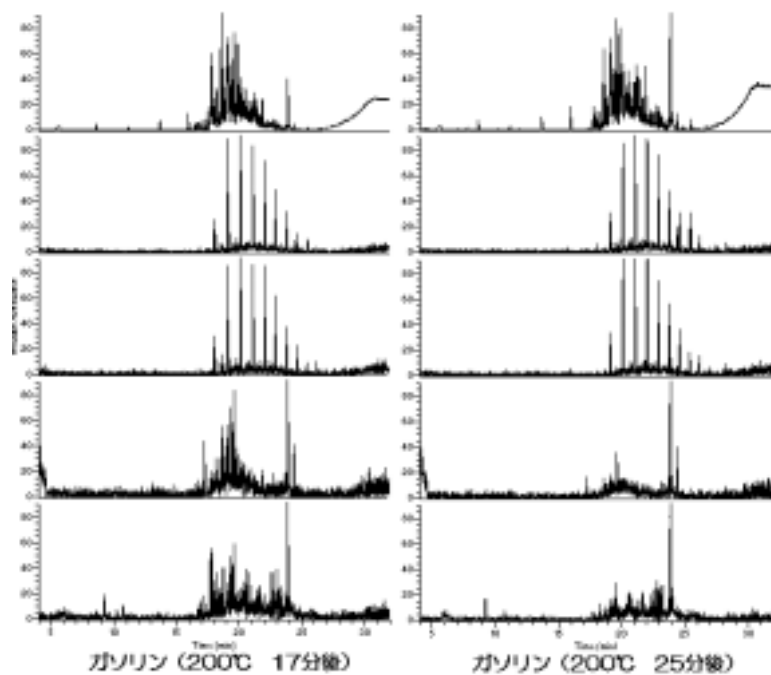


図4 200 で加熱したガソリンのTICとMC (m/z 71,85,92,106)

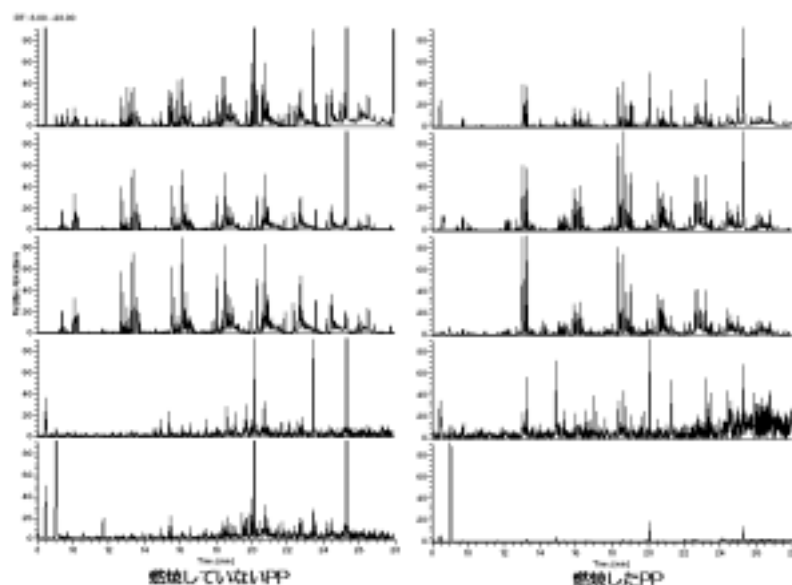


図5 ポリプロピレンのTICとMC (m/z 71,85,92,106)

2. プラスティック類の影響

1) プラスティックそのものの影響

PET及びPSについては、燃焼による影響の有無にかかわらず、鉍物油に特徴的なピークパターンは見られなかった。PPについては、燃焼せずそのまま抽出、分析した結果には、鉍物油のピークパターンとは異なるが特有のピークパターンがTICとMC (m/z 71, 85)に見られ、MC (m/z 92, 106)には見られなかった(図5)。PPを燃焼後抽出、分析した結果には、かなり崩れるが前に見られたピークパターンがTICとMC (m/z 71, 85)に見られ、MC (m/z 92, 106)には見られなかった(図5)。以上のことから、今回検討を行ったPET, PS, PPについては焼損物の分析を行うときの妨害にはならないことがわかった。

2) ござにプラスチックと灯油を添加した場合

分析結果(TIC)を図6に示す。

同条件の2検体を較べてみると、プラスチック類の種類に関わらず、類似するチャートは得られなかった。事前検討として作成した、プラスチック類が添加されない条件で燃焼された灯油と較べると、ピークパターンの幅が、いずれのプラスチックが添加された場合でも広がる傾向が見られた。また、PSを添加した分析結果には、ピークパターンの形が今までの一つの山ではなく、ショルダーを持ったり、二山になった。

3) 直接炎を当てず加熱した場合

再現性を得るために、直接炎を当てずに加熱して検討を行った。各条件でのサンプルの加熱時間を表4に

示す。

灯油とPSのみの場合、6検体中3検体が自然発火したため、発火した段階で三脚台から降ろしそのまま放冷した。ござに灯油を染み込ませた方は、自然発火することではなく、じわじわと炭化していった。

表4 各サンプルの加熱時間

	加熱時間 (min)	備考
灯油 + PS	1	発火
	1	発火
	3	
	3	
	6	
	10	発火
灯油 + PS + ござ	3	
	10	
	10	
	30	
	30	
	30	

分析結果を図8に示す。これを見ると、自然発火したサンプルから灯油のピークパターンはほとんど見られなかった。灯油とPSのみで発火しなかったサンプルの分析結果は、灯油単独を蒸発させた場合とよく似たチャートであった。灯油とPSとござの分析結果も同様で、直火で燃焼させたときの様に、ピークパターンが幅広く出現する傾向は見られなかった。

また、ござの有無にかかわらず、加熱時間が長くなるとより高沸点側にピークパターンが出ることを確認した。

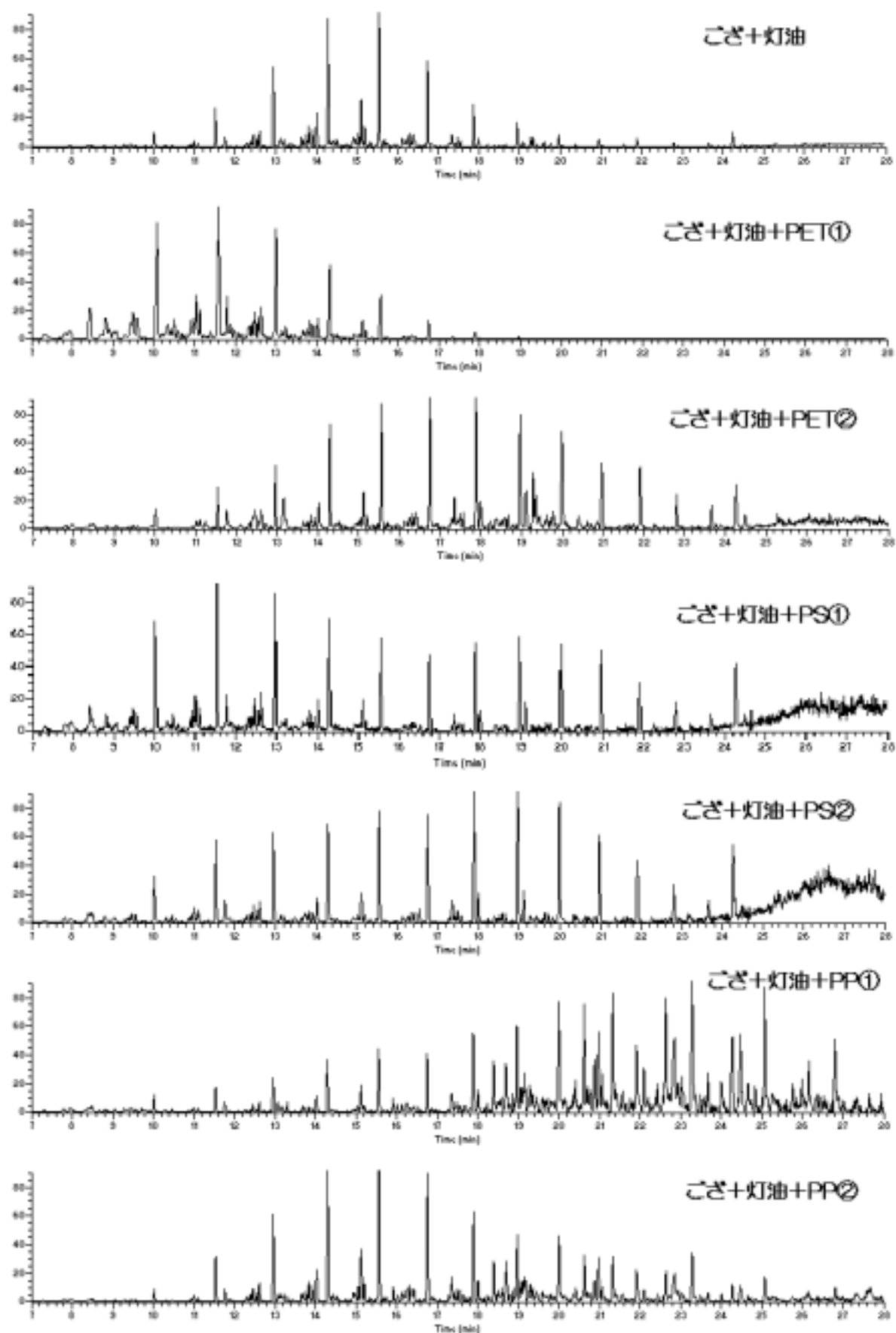


図6 ござにプラスチックと灯油を添加後燃焼したサンプルの分析結果 (TIC)

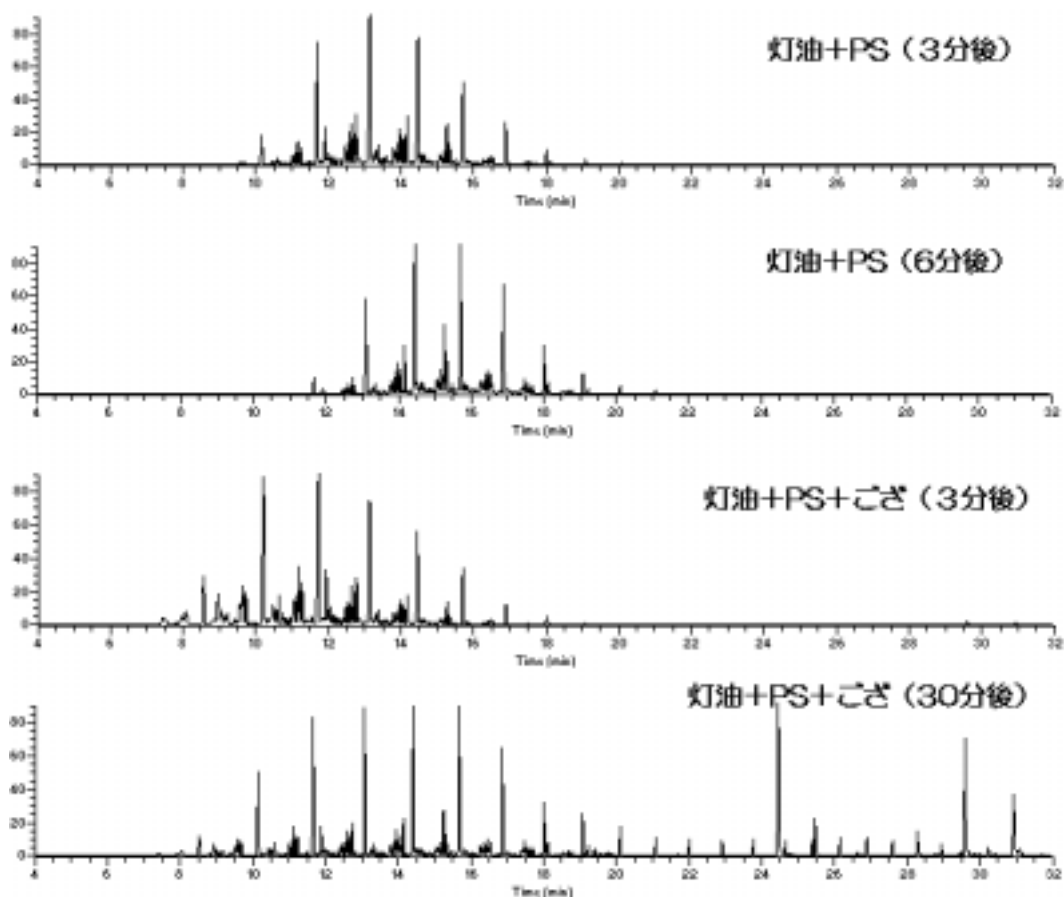


図7 直接炎を当てず加熱したサンプルの分析結果 (TIC)

ま と め

今回の検討から得られた知見は次の2点である。

- 1 各鉱物油の分析チャートは、加熱温度や加熱時間に正比例して高沸点側にシフトする。
- 2 焼損物に PET, PS, PP が含まれていても、この分析方法には特に影響を与えない。

ただしチャートを見るとき、かなり高沸点側に幅広くピークパターンが見られる場合、軽油・重油だけではなく灯油の可能性もある事に留意しなくてはならない。

要 約

焼損物に含まれる鉱物油の分析は、火災原因調査の一助になる。しかしこの分析に関する知見は少ない。この研究により、焼損物の分析に関する知見が増え、2つの

事柄が明らかになった。一つは、火災の影響を受けると、直鎖型炭化水素と芳香族炭化水素を見るマスクロマトグラムに見られるピークパターンが高沸点側にシフトすること。もう一つは、PET のようなプラスチック類は、この分析方法に影響ないということである。

文 献

- 1) 火災統計, 1, 福岡市消防局警防部警防課(福岡), 2001
- 2) 火災原因調査要領 放火・裸火・自動車等火災編) 25 ~ 26, 財団法人消防科学総合センター(東京), 1997
- 3) 中牟田啓子他: 鉱物油による環境汚染時の原因究明調査法の検討, 環境化学, 11, 815 ~ 826, 2001
- 4) 宇佐美晃: 火災現場で収去した焼き物中の鉱物油分析における高沸点成分について, 消防研究室年報, 28, 6 ~ 8, 1999
- 5) 橋上努: 燃焼による灯油成分の変化について, 消防科学研究所報, 2, 41 ~ 47, 1995