

福岡市内を流通している A 重油と軽油の識別方法

中牟田啓子¹・木下誠¹・小林登茂子¹

The distinction method of heavy oil and light oil

Keiko NAKAMUTA¹, Makoto KINOSHITA¹
and Tomoko KOBAYASHI¹

要旨

鉱物油流出事故の際は、油分をペンタンで抽出後 GC/MS 分析を行い流出油の識別を行っているが、重油と軽油は TIC パターンが類似しており識別が難しい。ところが、多環性芳香族化合物であるアントラセン類に着目し、その含有率を比較することにより重油と軽油を識別できる可能性があることをすでに報告した¹⁾。今回は、平成 14 年に福岡市内で流通している 10 社の A 重油および軽油を GC/MS で分析し、ジメチルアントラセンおよびトリメチルアントラセンと直鎖型脂肪族炭化水素 (C21) との面積比を求めた。その結果、面積比は、すべてのメーカーにおいて軽油より重油の方が 1.6 ~ 43 倍大きく識別の指標となることがわかった。また、本市で生じた重油および軽油の流出の際の事例をあわせて報告する。

Key Words : 鉱物油 Mineral oil, 重油 Heavy oil, 軽油 Light oil,
ジメチルアントラセン Dimethylantracene, トリメチルアントラセン Trimethyl anthracene

はじめに

鉱物油流出事故の際は、汚染源を推定し流出防止対策を行うために、流出油の種類を同定することが重要である。そこで、油膜を含む水を採取し、ペンタンで抽出後 GC/MS で分析を行っている。ガソリンであるか、灯油であるか、軽油または重油であるかは、TIC チャートから容易に識別できるが、重油と軽油はパターンが類似しており識別が難しい。ところが、多環性芳香族化合物であるアントラセン類に着目し、アントラセン類と直鎖型脂肪族炭化水素との面積比を比較することにより、識別できる可能性が高いことを既に報告した¹⁾。今回は、平成 14 年に福岡市内で流通している 10 社の A 重油および軽油の分析を行いジメチルアントラセンおよびトリメチルアントラセン面積比を比較したので、事例とあわせて報告する。

実験方法

1. 試薬

1.福岡市保健環境研究所環境科学部門

鉱物油の標準品は福岡市内で使用されている 10 社 (A 社 ~ J 社) の軽油, A 重油を用いた。n-ペンタンは特級 (関東化学) を、無水硫酸ナトリウムは残留農薬用 (和光社) を用いた。

2. 標準品および環境試料の分析

鉱物油の標準品 10 μ l をペンタン 10mL に溶かたものを GC/MS 分析用試料とした。

環境試料は、試料水 1L をペンタン 100ml で抽出し、ペンタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後 1ml まで濃縮したものを分析用試料とした。

3. 使用機器および分析条件

ガスクロマトグラフ: サーモクエスト

TRace GC 2000 series

質量分析計: フィニガンマツト GCQTM

カラム: HP Ultra 1(25m \times 0.25mmI.d., 0.33 μ m)

キャリアーガス: ヘリウム 1mL/min

カラム温度: 40 (2min) - 10 /min-280 (2min)

注入方法: 1 分間スプリットレス

注入温度: 230

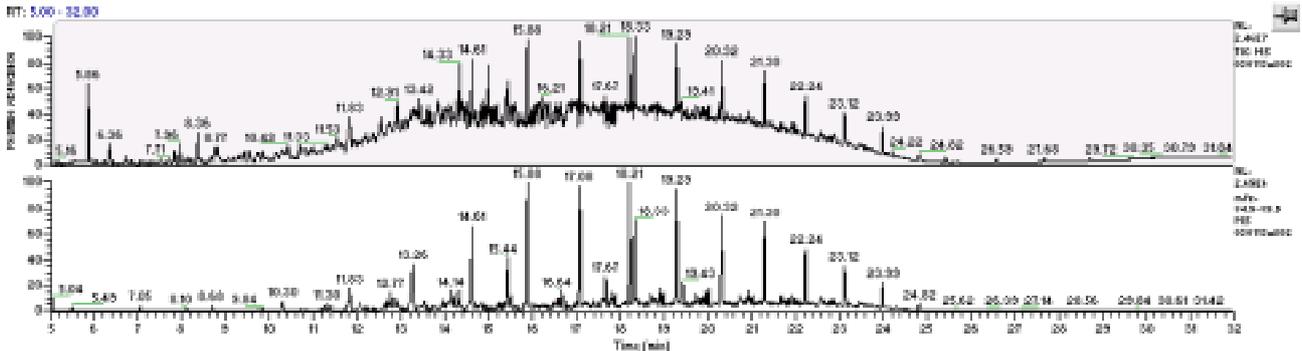


図1 軽油のTICチャート(上)及びマスクロマトグラム(m/z85)(下)

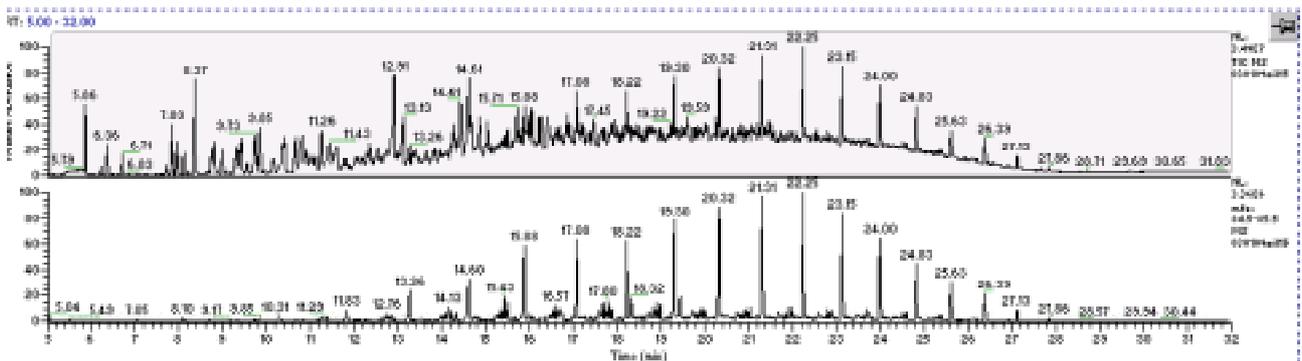


図2 重油のTICチャート(上)及びマスクロマトグラム(m/z85)(下)

イオン源温度：200
 トランスファー温度：275
 MS - モード：scan(60-500)

実験結果及び考察

1. 市内を流通する軽油及びA重油の分析結果

A重油及び軽油の代表的なGC/MS-TICチャートを図1, 2に示す。いずれも、直鎖型脂肪酸炭化水素のピークが11分から26分のリテンションタイムにほぼ等間隔に見られ、類似した特長を示している。しかし、既に報告したように¹⁾、環境中に流出しても比較的揮散等の影響を受けにくいジメチルアントラセン及びトリメチルアントラセンに着目し、リテンションタイムの近い直鎖型脂肪酸炭化水素(C21)との面積比を比較するとA重油と軽油を識別できる可能性が高いと考えられた。そこで、平成14年度に市内を流通している10社(A社～J社)について、検討を行った。図3に、ジメチルアントラセン(m/z206)、トリメチルアントラセン(m/z220)及び直鎖型脂肪酸炭化水素C21(m/z85)のクロマトグラフを示す。また、アントラセン類の面積比/直鎖型脂肪酸炭化水素C21の面積比を図4, 5に示した。

ジメチルアントラセンの面積比は、メーカーにより多少差はあるものの、軽油では最小値が0.1、最大値は0.7

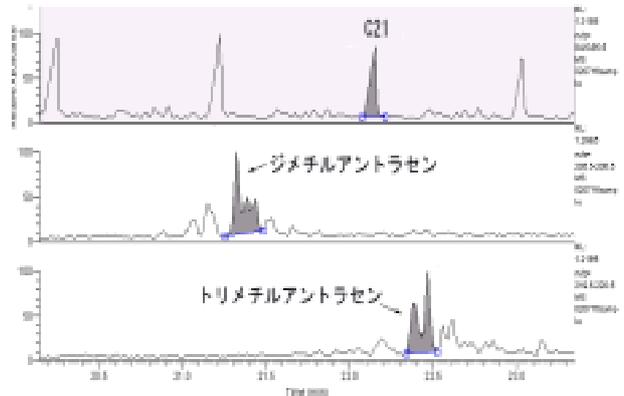


図3 直鎖型炭化水素(m/z85)・ジメチルアントラセン(m/z206)及びトリメチルアントラセン(m/z220)のマスクロマトグラム

であり、10社の平均値は0.3であった。これに対して、A重油は、最小値0.9、最大値4.3であり、10社平均値は2.6であった。また、メーカー毎に見てみると、全てのメーカーにおいて、軽油より重油のほうが3倍～43倍の範囲で大きくその平均は16倍であった。

次にトリメチルアントラセンについて見てみると、その面積比は、軽油では最小値が0.08、最大値は0.39であり、10社の平均値は0.19であった。これに対してはA重油は、最小値0.53、最大値2.2であり、10社の平均値

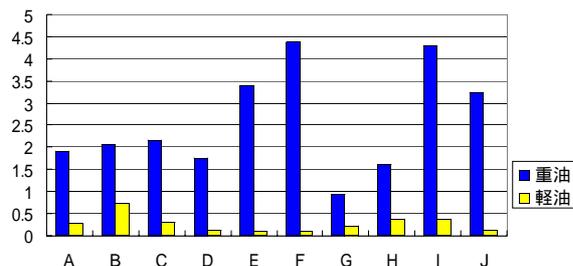


図4 ジメチルアントラセンとC21との面積比

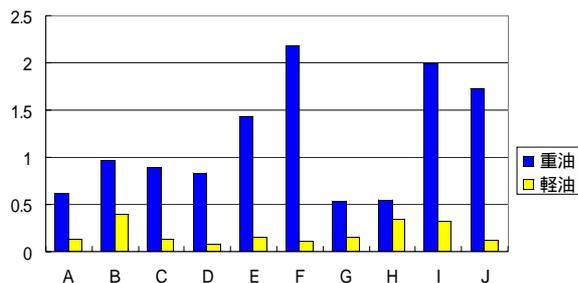


図5 トリメチルアントラセンとC21との面積比

は 1.2 であった。また、メーカー毎に見てみると、全てのメーカーにおいて、軽油より重油のほうが 1.6 倍～ 21 倍の範囲で大きくその平均は 8.2 倍であった。

以上の結果から、ジメチルアントラセン及びトリメチルアントラセンと直鎖型脂肪族炭化水素 (C21) との面積比を比較することにより、A 重油と軽油の識別できる可能性が高いことがわかった。しかし、G 社のように、A 重油と軽油の差が小さいものもあるので、その識別には注意しなければならない。

また、この結果は、前回報告した平成 7 年頃に福岡市内を流通していた A 重油及び軽油のデータと大きな変化はなく、アントラセン類と直鎖型脂肪族炭化水素 C21 との面積比はここ数年間大きく変化していないことがわかった。

2. 軽油と推定される鉱物油の流出事例

平成 14 年 7 月、博多区の小河川で油の流出事故があった。調査の結果、ある事業所から流出した可能性があり、その事業所前の側溝にも油が浮いていることが分かった。河川水及び側溝の水を分析した結果を図 6 に示す。河川水は、14 分から 26 分に鉱物油に特徴的な炭化水素のピークパターンが見られ、軽油又は重油のいずれかを含むことが推察された。また、側溝からも、鉱物油に特徴的なピークパターンが検出され、軽油又は重油のいずれかを含むことが推察された。両者を比較すると、河川の鉱物油は、側溝の鉱物油より低沸点部分がより揮散しており、全体的ピークが高沸点側にシフトしていた。

ジメチルアントラセン及びトリメチルアントラセンの

ピーク面積と直鎖型炭化水素 C21 の面積比を求めると、河川水は、ジメチルアントラセンとの面積比は 0.18、トリメチルアントラセンとの面積比は 0.17 であった。また、側溝についてはジメチルアントラセンとの面積比は 0.29、トリメチルアントラセンとの面積比は 0.19 であった。この値は、市内で流通する軽油の平均値 (ジメチルアントラセンとの面積比 0.3、トリメチルアントラセンとの面積比 0.19) と非常に近く、これらの検体に含まれる鉱物油は、いずれも軽油である可能性が高いと考えられた。

3. A 重油と推定される鉱物油の流出事例

軽油流出事故とほぼ同時期に博多区で河川に油が浮いていて油臭いという通報があった。調査の結果、流出した可能性のある貯蔵油が見つかり、河川水及び貯蔵油の分析を行った (図 7, 8)。THC 及び脂肪族炭化水素の指標である $m/z85$ のマスクロマトグラムから、河川水から抽出した油分及び貯蔵油は、いずれも軽油又は A 重油であることが推察された。

ジメチルアントラセン及びトリメチルアントラセンのピーク面積と直鎖型脂肪族炭化水素 C21 の面積比を求めると、河川水は、ジメチルアントラセンとの面積比は 1.7、トリメチルアントラセンとの面積比は 1.2 であった。また、貯蔵油についてはジメチルアントラセンとの面積比は 2.0、トリメチルアントラセンとの面積比は 1.1 であった。この値は、市内を流通する A 重油の平均値 ((ジメチルアントラセンとの面積比 2.6、トリメチルアントラセンとの面積比 1.2) と近い値であり、これらの検体に含まれる鉱物油は、いずれも A 重油の可能性が高いと考えられる。また、比較的高沸点のため揮発しにくい成分であるトリメチルアントラセンの面積比を見てみると、河川水と貯蔵油は非常に近い値であった。この面積比は図 5 に示すようにメーカーにより異なることから、河川の流出油と貯蔵油は同一メーカーの油である可能性が高いと考えられた。

まとめ

平成 14 年に福岡市内で流通している 10 社の A 重油および軽油を GC/MS で分析し、ジメチルアントラセンおよびトリメチルアントラセンと脂肪族炭化水素 (C21) との面積比を求めた。その結果、面積比は、すべてのメーカーにおいて軽油より重油の方が大きく識別の指標となることがわかった。また、本市で生じた重油および軽油の流出の際の事例を報告した。

文 献

1) 中牟田啓子・福嶋かおる・松原英隆・神野健二：鉱物油による環境汚染時の原因究明調査法の検討-GC/MS を

用いた鉱物油のペンタン抽出成分及び水溶性揮発性成分の分析 - , 環境化学, Vol.11, 815-826(2001)

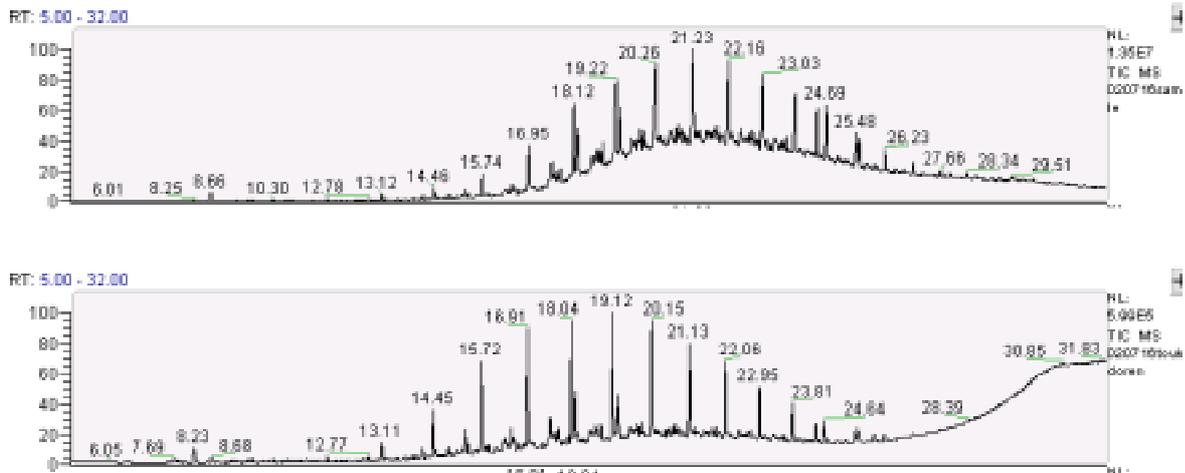


図6 河川流出油（上）及び側溝の油（下）のTICチャート

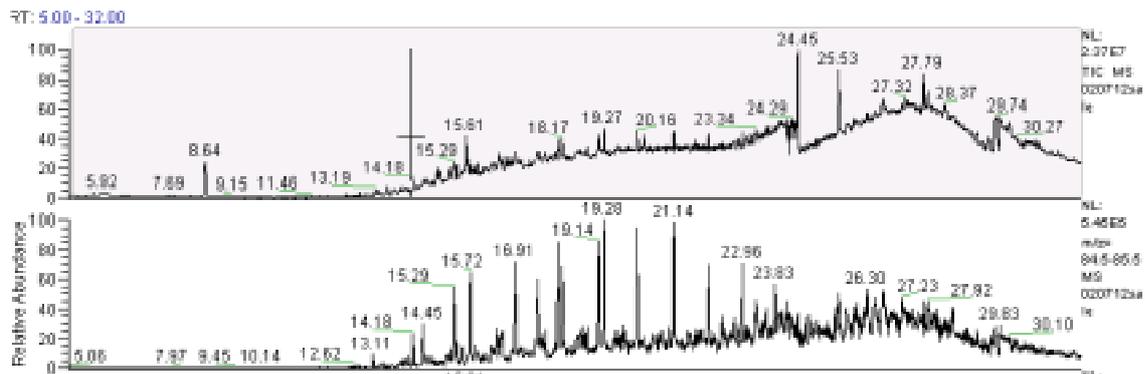


図7 河川水のTIC（上）及びMC(m/z85)（下）のチャート

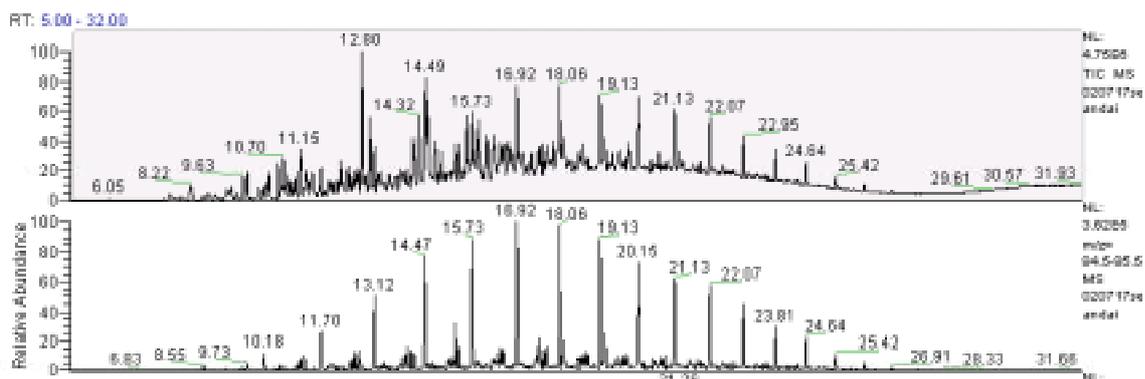


図8 貯蔵油のTIC（上）・MC(m/z85)（下）のチャート