

鉱物油の GC/MS による油種識別方法の検討

東郷孝俊・水落敏朗

福岡市保健環境研究所環境科学課

The Distinction Method of Mineral Oils with GC/MS

Takatoshi TOUGOU and Toshirou MIZUOTI

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

福岡市内を流通する 10 社の鉱物油（ガソリン，ハイオクガソリン，灯油，軽油，A 重油，低硫黄 A 重油，C 重油，マシーンオイル）を入手し，GC/MS パターンの比較検討を行った。イオウ化合物のマスクロマトグラムパターンのピーク形状の比較による油種識別法についても検討した結果，より確実な鉱物油の識別が可能になったので併せて報告する。

Key Words：鉱物油 mineral oil，重油 heavy oil，軽油 light oil，ガスクロマトグラフ質量分析装置 GC/MS

1 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。本市では油流出事故の場合には，油分をペンタン抽出後 GC/MS 分析を行っている。これらの分析において TIC パターンの類似している軽油と重油は識別が難しい。本研究所ではアントラセン類を指標として識別が可能であることをすでに報告している¹⁾が，これらの指標化合物については原産地や製造工程の変化により含有成分の割合が変わる可能性が考えられる。

そのため，今回は新たにハイオクガソリン，低硫黄 A 重油，C 重油も含めた福岡市内に流通している 10 社の鉱物油を入手し，GC/MS パターンの比較検討を行ったので報告する。

また，中島ら²⁾はイオウ化合物に由来する成分のマスクロマトパターンを比較することにより重油と軽油を識別する方法を報告しており，この手法の有効性についても検討したのであわせて報告する。

2 実験方法

2.1 試料の調整

平成 20 年 6 月 3 日に福岡市内 10 社の市内の油槽所（10 事業者）から入手した鉱物油（ガソリン，ハイオクガソリン，灯油，軽油，A 重油，低硫黄 A 重油，C 重油，マシーンオイル）10 μ L をマイクロシリンジを用いてペンタン 10mL に添加し，溶かしたものを GC/MS 分析用試料とした。

2.2 試薬

n-ペンタンは特級を，無水硫酸ナトリウムは残留農薬用を用いた。

2.3 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

TRaceGC 2000 series

質量分析計：フィニガンマット 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

イオン源温度：200

トランスファー温度：275

MS-モード：scan(60-500)

3 結果および考察

3.1 各鉱物油のGC/MSパターンの比較

福岡市内で使用されている10社の鉱物油の分析を行ったところ、各社とも類似したクロマトグラムが得られた。鉱物油毎の代表的なTICチャートを図1に、m/z85のチャートを図2に示す。

ガソリン、灯油、軽油、A重油における脂肪族炭化水素等に由来するピークの特徴は既報³⁾と同様で、全社の製品において、ガソリンはリテンションタイム13分頃までに芳香族炭化水素のピークが多く見られ、灯油は炭素数C7~15、軽油とA重油は炭素数C7~26の直鎖型脂肪族炭化水素の特徴的なピークがほぼ等間隔で検出された。

また、今回新たに検討したガソリンとハイオクガソリンを比較すると、ハイオクガソリンでは10分以降にはほとんどピークは見られず、通常のガソリンに比べ低沸点成分が多く含まれることがわかった。

さらに、A重油、低硫黄A重油、C重油を比較すると、A重油と低硫黄A重油においてはリテンションタイム25分までにC8~C27の直鎖型脂肪族炭化水素の特徴的なピークが確認され、2種の重油にほとんど差は見られなかったが、C重油においてはリテンションタイム30分までC10~C31の直鎖型脂肪族炭化水素の特徴的なピークが見られ、A重油、低硫黄A重油に比べると高沸点成分の多いことがわかった。

一方、マシン油についてはm/z85において灯油、軽油、重油に見られた直鎖型脂肪族炭化水素の特徴的なピークは見られず、リテンションタイム30分前後において分岐型の炭化水素を多く含むと思われるブロードなピークが見られた。

以上のことより、ガソリン、灯油、軽油、重油のTIC及びm/z85のパターンは平成14年度とほとんど変化しておらず、各社とも類似したパターンであることがわかった。また、今回新たに検討したハイオクガソリンおよび低硫黄A重油、C重油をそれぞれガソリン、A重油と比較した結果、TICおよびm/z85のマスクロマトグラムにおいてパターンに違いがあることがわかった。

3.2 重油と軽油の識別方法

本市では軽油と重油の識別のためにジメチルアントラセン(m/z206)およびトリメチルアントラセン(m/z220)と直鎖型炭化水素(C21)との面積比を用いている。平成14年度および平成20年度に福岡市内に流通する鉱物油の上記の面積比および、平成20年度における低硫黄A重油、C重油の面積比を10社の平均値として表1に示す。また、それぞれのメーカー毎の面積比を図3,4に示す。面積比は、10社平均値で14年度より1.3~2.5倍大きくなっていった。多くのメーカーで軽油とA重油の面積比の値は2~10倍程度あり、前報と同様、A重油についてはこの面積比が識別の指標となることが確認された。しかし、G社のように差が少ないものもあるので注意が必要である。

また、今回新たに検討した低硫黄A重油およびC重油についても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C21の面積比を算出し、図3,4に示した。

C重油については入手した2社の面積比は軽油と比較するとジメチルアントラセンで6.3倍、トリメチルアントラセンで5.0倍大きくこの手法が識別の指標となることが示唆された。

しかし、低硫黄A重油についてはA重油に比べ面積比は小さく、軽油との差が小さいものもあり、この手法での識別は不十分だと思われる。

中島らはジベンゾチオフェン(m/z184)、メチルベンゾチオフェン(m/z198)、ジメチルベンゾチオフェン(m/z212)によるマスクロマトグラムパターンを比較することで重油と軽油の識別が可能であることを報告している。

そこで今回入手した試料についてこれらのマスクロマトグラフが識別の指標となるか検討を行った。図5に軽油、A重油、低硫黄A重油、C重油のTIC、m/z184, 190, 198, 212のマスクロマトグラムを示す。

表1 アントラセン類の面積 / 直鎖型脂肪族炭化水素C21面積比(平均値)

	ジメチルアントラセン		トリメチルアントラセン	
	H14	H20	H14	H20
A重油	2.57	3.47	1.17	2.28
軽油	0.27	0.49	0.19	0.48
低硫黄A重油		1.0		0.57
C重油		3.1		2.4

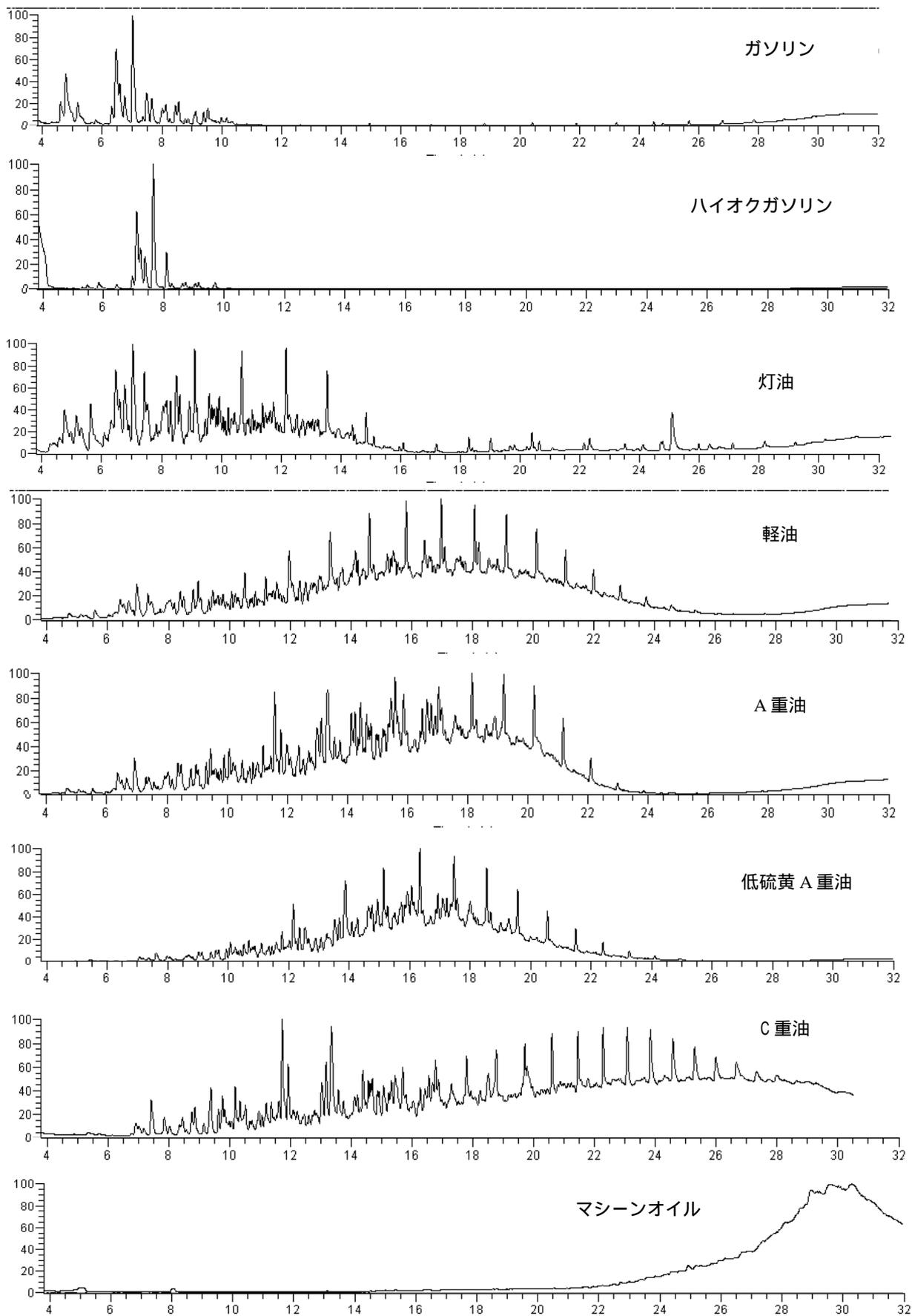


図1 各鉱物油のTICチャート

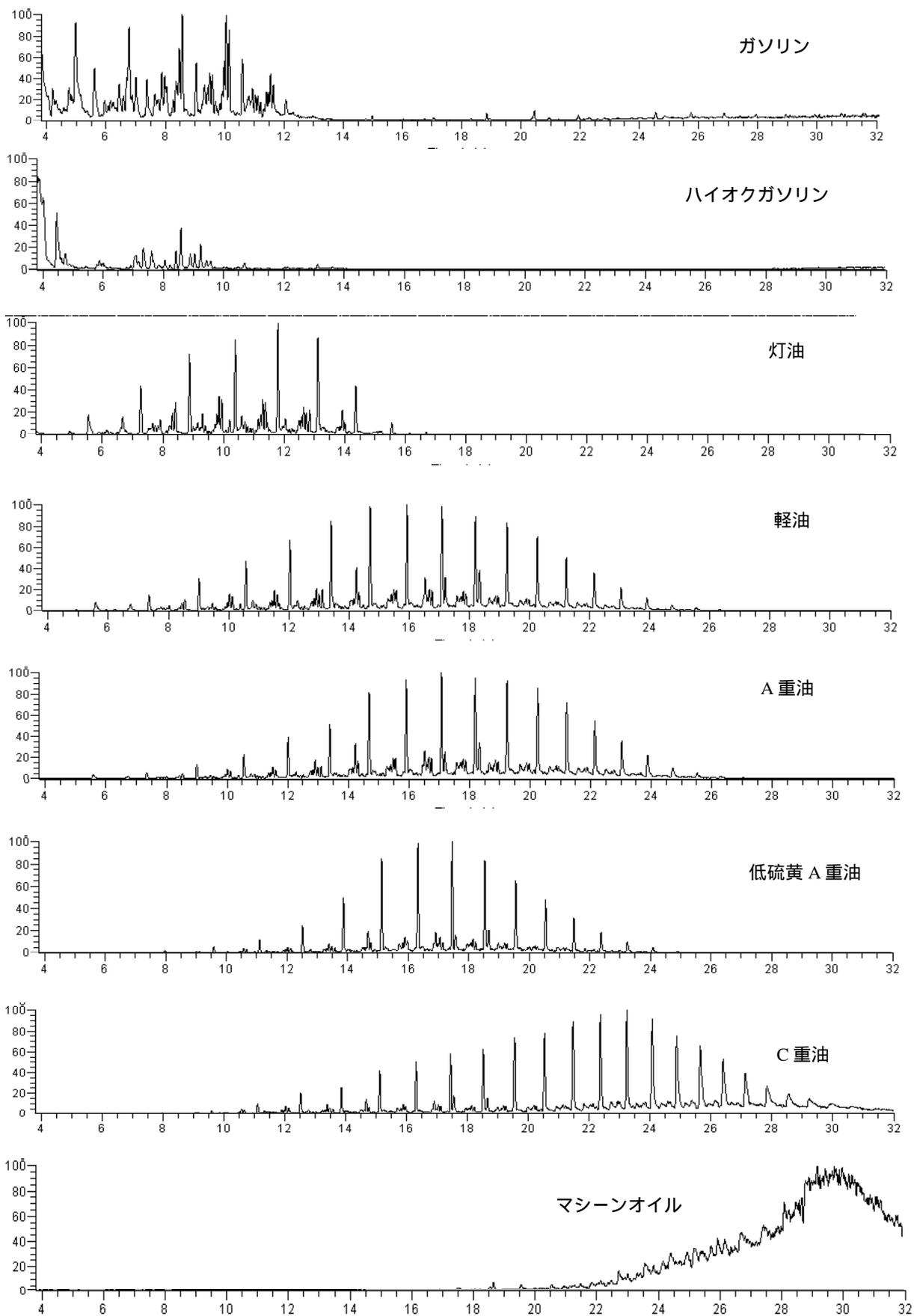


図2 各鉱物油のマスクロマトグラム(m/z85)

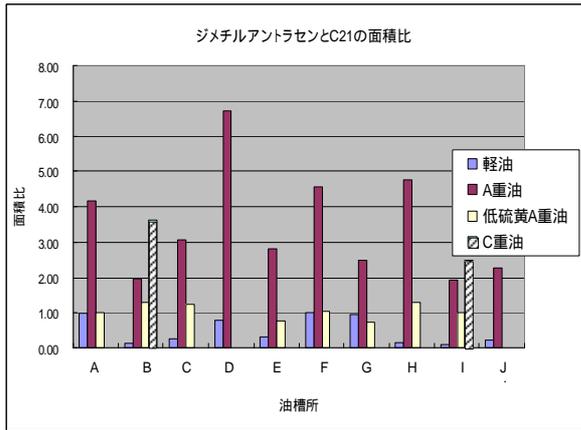


図3 各油槽所別ジメチルアントラセン類の面積 / 直鎖型脂肪族炭化水素C21面積比

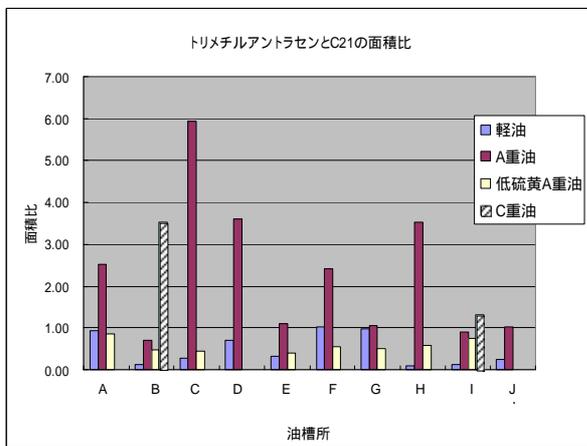


図4 各油槽所別トリメチルアントラセン類の面積 / 直鎖型脂肪族炭化水素C21面積比

軽油とA重油を比較すると中島らの報告と同様に、 $m/z190$ のリテンションタイム 19,21分、 $m/z198$ のリテンションタイム 19分、 $m/z212$ のリテンションタイム 20分付近に重油に特徴的なピークが確認され、入手した会社の軽油とA重油が識別可能であることを確認した。

また、C重油、低硫黄A重油においてもA重油と同様のパターンを示し、軽油との識別が可能であることが

わかった。

従ってこれらのイオウ化合物を指標として用いると、低硫黄A重油を含む重油と軽油の識別が可能であると考えられる。

4.まとめ

1. ガソリンとハイオクガソリンを比較すると、ハイオクガソリンにおいて低沸点成分が多く含まれることがわかった。また、A重油、低硫黄A重油はTIC及び $m/z85$ のパターンに差はなく、C重油においては高沸点成分が多く含まれることがわかった。
2. 平成20年度に福岡市内で流通している鉱物油のTIC、 $m/z85$ のGC/MSパターンの検討を行った結果、マスクロマトグラムのピーク形状は平成14年度調査結果と同様の傾向を示した。
3. A重油と軽油の識別指標であるジメチルアントラセン、トリメチルアントラセンの面積比は、平成14年度より大きくなる傾向が見られ、平成20年度に市内を流通するA重油においても識別の指標となることが確認された。また、低硫黄A重油についてはこの方法では識別が不十分で、ジベンゾチオフェン等のイオウ化合物のマスクロマトグラムパターンを比較することにより識別できることがわかった。

文献

- 1) 中牟田啓子, 木下誠, 小林登茂子: 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) 中島純夫, 中吉憲幸, 井上邦雄, 藤田晃三: 鉱物油流出事故時の GC/MS による油種迅速識別法, 札幌市衛研年報, 33, 82 ~ 88, 2006
- 3) 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, 環境化学, 11, 815 ~ 826, 2001

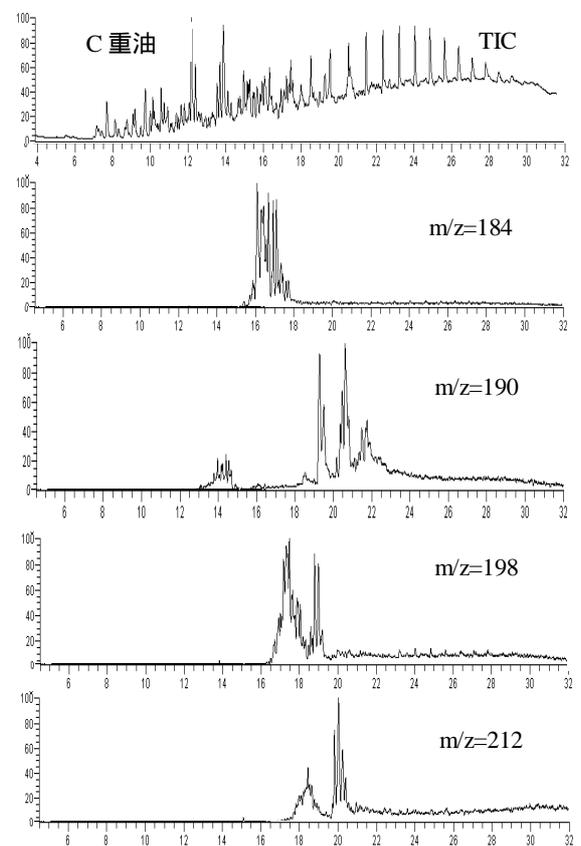
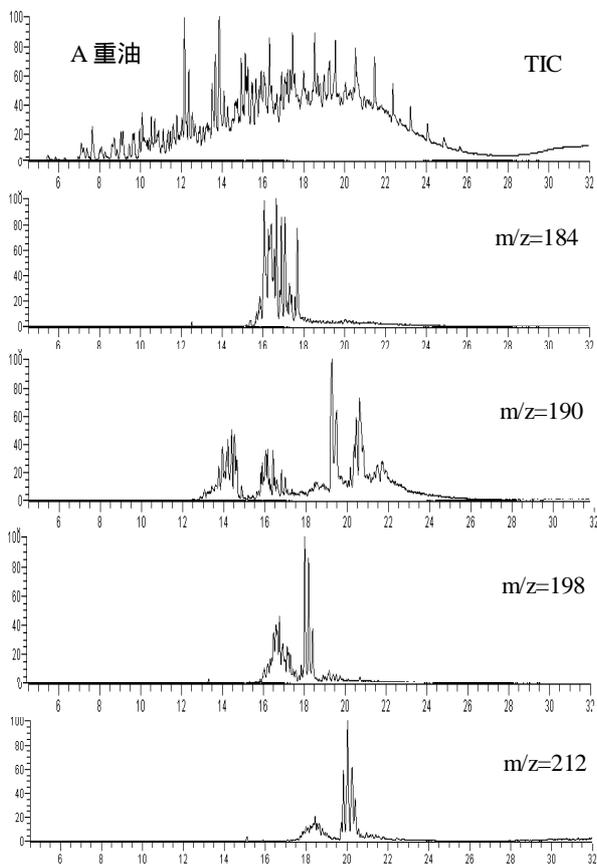
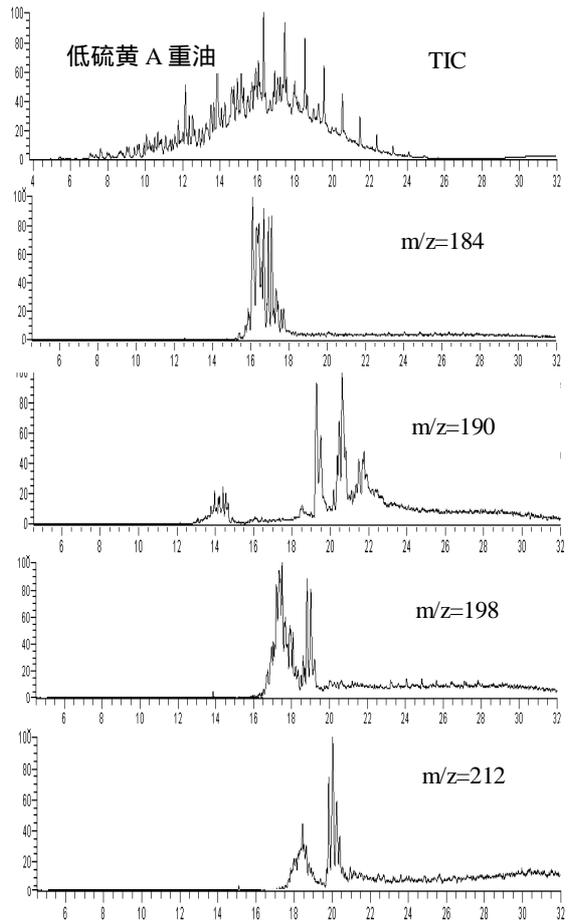
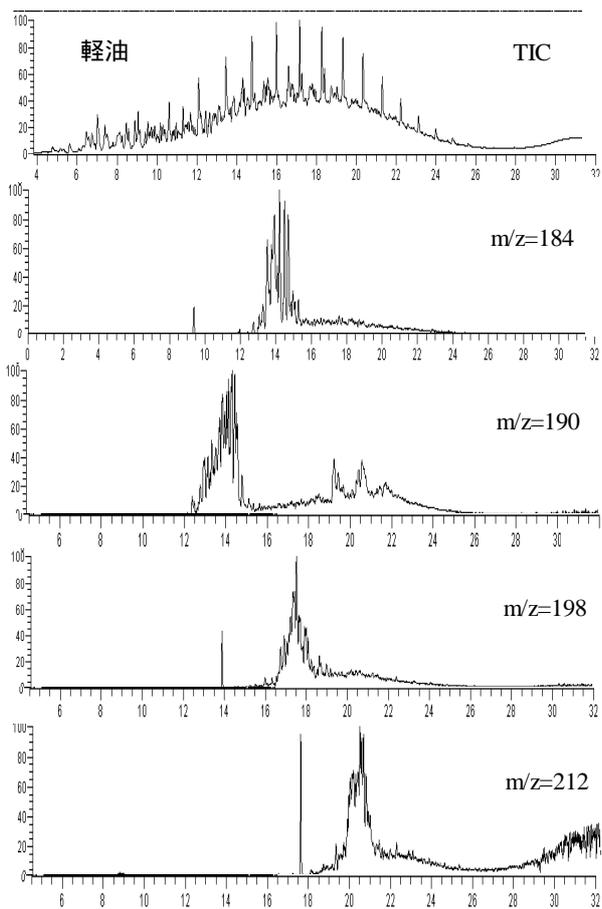


図5 軽油, A 重油, 低硫黄 A 重油, C 重油のマスクロマトグラム (TIC, m/z184, 190, 198, 212)